

Příprava porézních materiálů pomocí fázové separace

Aleš Metnar

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Aleš Metnar**

Osobní číslo: **T17559**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava porézních materiálů pomocí fázové separace**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Provedte experimenty zaměřené na přípravu objemově porézních systémů na bázi vybraného syntetického polymeru.
3. Připravené objemově porézní vzorky charakterizujte dostupnými technikami, rentgenová tomografie, SEM, AFM.
4. Výsledky práce podrobně diskutujte a uveďte hlavní závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. DeRosa, M.; Hong, Y.; Faris, R.; Rao, H., **Microtextured Polystyrene Surfaces for Three-Dimensional Cell Culture Made by a Simple Solvent Treatment Method.** *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131 (14).
2. Munoz-Bonilla, A.; Fernandez-Garcia, M.; Rodriguez-Hernandez, J., **Towards Hierarchically Ordered Functional Porous Polymeric Surfaces Prepared by the Breath Figures Approach.** *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39 (3), 510-554.
3. Xue, L. J.; Zhang, J. L.; Han, Y. C., **Phase Separation Induced Ordered Patterns in Thin Polymer Blend Films.** *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37 (4), 564-594.
4. Wrzcionko, E., Minařík, A., Smolka, P., Minařík, M., Humpolíček, P., Rejmontová, P., Mráček, A., Minaříková, M., Gřundělová, L. **Variations of Polymer Porous Surface Structures via the Time-Sequenced Dosing of Mixed Solvents,** *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (7), pp. 6472-6481.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

1. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 22. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Aleš Metnar

Obor: 5MI1

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byly připravovány porézní polymerní vrstvy na bázi polystyrenu a to dvěma metodami. Metodou podobnou Breath figures byly z polymerního roztoku připraveny na skleněném substrátu tenké, samonosné, porézní polymerní filmy. Metodou časově sekvenované fázové separace vyvolané směsí dobrého a špatného rozpouštědla vznikaly 3D porézní polymerní struktury. Tyto 3D struktury bylo možné vytvořit prostřednictvím rozpuštěného polymerního systému (polystyrenu) ve směsi rozpouštědel. Dobrým rozpouštědlem byl tetrahydrofuran a špatným 2-ethoxyethanol. V rámci experimentů byl zkoumán vliv vstupních procesních parametrů na výsledný vzhled a strukturu vznikajících porézních povrchů. Vzorky byly charakterizovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, mikroskopu atomárních sil a rentgenového tomografu. Z výsledků vyplynulo, že změnou procesních parametrů lze ovlivňovat nejen průměr pórů v jednotlivých vrstvách, ale i celkovou tloušťku připravovaného 3D porézního systému.

Klíčová slova: fázová separace, Breath figures, sekvenované dávkování, směsi rozpouštědel, polymerní roztoky, porézní vrstvy

ABSTRACT

Polystyrene-based porous polymer layers were prepared by two methods. Thin, self-supporting, porous polymer films were made by a method similar to Breath figures on a glass surface. 3D porous polymer structures were created using time sequenced phase separation induced by the use of good and poor solvent. These 3D structures were formed by dissolving a polymer (polystyrene) in a solvent mixture. The good solvent was tetrahydrofuran and the poor was 2-ethoxyethanol. The influence of input parameters on final appearance and structure was investigated. Samples were characterized by scanning electron microscope, atomic force microscope and X-ray tomograph. The results showed that altering the process conditions can not only affect the average volume of the pores but also total thickness of the prepared 3D porous system.

Keywords: phase separation, Breath figures, sequenced dosing, solvents mixture, polymer solutions, porous layers

Poděkování patří mnoha lidem. Předně vedoucímu mé diplomové práce Ing. Antonínu Mi-
naříkovi, PhD, který se mnou měl vždy trpělivost i přes mou častou nedochvilnost. Dále
bych chtěl poděkovat všem, kteří mě při studiu podporovali a bez jejichž podpory bych tuto
práci asi nepsal.

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury
a odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahrána do IS/STAG jsou totožné.

“We all make choices, but in the end our choices make us.”

Andrew Ryan

OBSAH

PROHLÁŠENÍ	4
OBSAH	9
ÚVOD	11
I. TEORETICKÁ ČÁST	12
1 PORÉZNÍ MATERIÁLY	13
1.1 ROZDĚLENÍ PÓRŮ	13
1.2 ZPŮSOBY PŘÍPRAVY PORÉZNÍCH SYSTÉMŮ	14
1.2.1 BREATH FIGURES	14
1.2.2 ČASOVĚ SEKVENOVANÁ FÁZOVÁ SEPARACE VYVOLANÁ PŮSOBENÍM SMĚSNÉHO ROZTOKU	17
1.3 PORÉZNÍ POLYMERNÍ FILMY	20
1.3.1 PŘÍPRAVA.....	21
2 3D PORÉZNÍ STRUKTURY	25
2.1 PŘÍPRAVA	25
2.1.1 NÍZKOTEPLTNÍ FÁZOVĚ SEPARAČNÍ FOTOPOLYMERACE	25
2.1.2 PORÉZNÍ 3D TVARY.....	27
2.1.3 REVERSNÍ BREATH FIGURES	28
II. PRAKTICKÁ ČÁST	30
3 POPIS EXPERIMENTU	31
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	31
3.2 POSTUP TVORBY PORÉZNÍCH POVRCHŮ	31
3.3 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	32
3.3.1 TSSC ZAŘÍZENÍ S AUTOMATICKÝM DÁVKOVÁNÍM	32
3.3.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	33
3.3.3 MIKROSKOP ATOMÁRNÍCH SIL (AFM).....	33
3.3.4 RENTGENOVÁ TOMOGRAFIE	34
3.3.5 OBRAZOVÁ ANALÝZA.....	34
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	36
4.1 SMĚSI SE ŠPATNÝM ROZPOUŠTĚDLEM	36
4.1.1 POMĚR SLOŽEK VE SMĚSNÉM ROZTOKU.....	36
4.1.2 VLIV MNOŽSTVÍ ŠPATNÉHO ROZPOUŠTĚDLA.....	39
4.1.3 VLIV POČTU DÁVEK.....	41
4.1.4 VLIV ČASOVÉ SEKVENCE DÁVKOVÁNÍ SMĚSNÉHO ROZTOKU	42
4.1.5 VLIV RYCHLOSTI ROTACE NOSNÉHO MATERIÁLU	43
4.1.6 VÝŠKA PŘIPRAVOVANÝCH PORÉZNÍCH VRSTEV	44
4.2 SMĚSI BEZ ŠPATNÉHO ROZPOUŠTĚDLA	51

4.2.1	VLIV POČTU DÁVEK POLYMERNÍHO ROZTOKU	51
4.2.2	VLIV ČASOVÉ SEKVENCE DÁVKOVÁNÍ POLYMERNÍHO ROZTOKU	55
4.2.3	VLIV VELIKOSTI DEPONOVANÉ DÁVKY POLYMERNÍHO ROZTOKU	58
4.3	CHARAKTERIZACE PORÉZNÍCH STRUKTUR POMOCÍ RENTGENOVÉ TOMOGRAFIE	58
	ZÁVĚR	60
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK	70

ÚVOD

Mikro- nebo nanostrukturované porézní polymerní povrchy nacházejí uplatnění v mnoha oborech a mohou plnit celou řadu funkcí. Proto je žádoucí jejich příprava jednoduchými, levnými a dobře popsányými metodami. Z tohoto hlediska jsou výhodné metody založené na principu fázové separace. Prvním příkladem je metoda Breath figures, která je založena na vtlačování kapek kondenzující vody do nabotnalého polymerního povrchu. Poté, co dojde k odpaření takto zkondenzovaných kapek vznikají na povrchu polymeru póry. Druhou metodou je časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením dobrého a špatného rozpouštědla. Zde dochází k formování polymerních pórů působením směsí rozpouštědel.

V rámci teoretické části jsou popsány porézní materiály jako takové včetně několika způsobů jejich rozdělení, dále je rozebírána problematika jejich přípravy a také přípravy tenkých, porézních polymerních filmů, které často nacházejí uplatnění v separačních procesech. Důležitými probíranými metodami jsou právě metoda Breath figures a časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením dobrého a špatného rozpouštědla. V závěrečné části práce jsou popsány některé ze způsobů, kterými je možné připravit 3D porézní struktury.

Praktická část je věnovaná experimentům vycházejícím z výše uvedených metod. Jsou diskutovány vlivy různých procesních parametrů jako je počet dávek směsi, časový interval mezi jednotlivými dávkami, velikost jednotlivých dávek aj. na vzhled vznikajících porézních vrstev a distribuci velikostí připravených pórů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PORÉZNÍ MATERIÁLY

Porézní povrchy jsou výjimečné svým extrémně velkým specifickým povrchem, což jim umožňuje využití v mnoha směrech. Potenciální uplatnění porézních materiálů lze najít v oborech, jako jsou např. elektronika, fotonika nebo biotechnologie¹. Velikost pórů a její distribuce hraje důležitou roli mimo jiné při transportních a izolačních procesech². Materiály s velikostmi pórů v řádu mikrometrů mohou být aplikačně zajímavé jako katalyzátory, senzory, membrány nebo scaffoldy pro kompozitní materiály. Dále materiály s velikostmi póru srovnatelných s vlnovou délkou viditelného světla mohou sloužit jako fotonický zakázaný pás (Photonic Band-Gap) nebo optická pásmová zadrž (Optical Stop-Band).³

Struktury s mikrometrovými nebo submikrometrovými rozměry mohou být připraveny celou řadou metod, jako jsou vytvořená pole koloidních částic⁴, použití emulzních kapek jako šablony⁵, fázová inverze⁶, aplikace samo-organizovaných surfaktantů⁷, použití foto- nebo elektrochemicky polymerovatelných prekurzorů⁸. Nevýhodou těchto metod je často jejich složitost, a pokud jsou použity šablony je nutnost jejich odstranění. Alternativními metodami, kterým bude dále věnována pozornost, jsou metody Breath figures (BF)³ a časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením směsi dobrého a špatného rozpouštědla.⁹

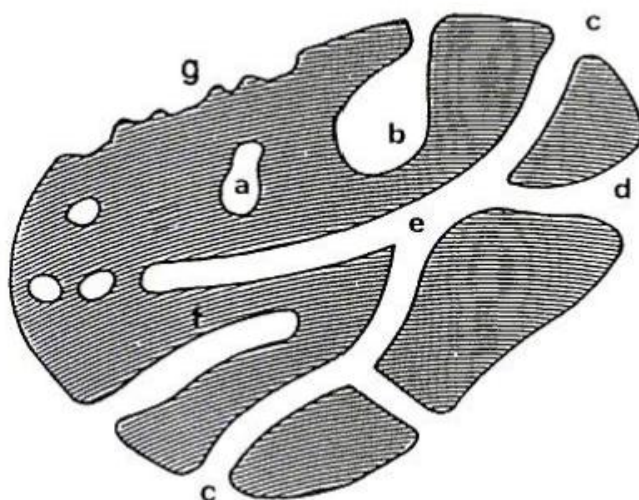
1.1 Rozdělení pórů

Póry se dají dělit podle mnoha vlastností. Časté je dělení podle jejich velikosti, a to do tří skupin: mikropóry, mesopóry a makropóry. V tomto dělení však v literatuře neexistuje shoda. Zde uvedené dělení je podle IUPAC. Mikroporézní materiály mají póry s průměrem 0,5 – 2 nm, u mesopórů se průměr pohybuje v rozmezí 2 – 50 nm a makroporézní materiály mají průměr pórů větší než 50 nm¹⁰.

Materiály obsahující mikro-, nano- i makropóry jsou označovány jako materiály multiporézní. Multiporézní materiály mohou být využity v separačních procesech; příkladem jejich využití může být recyklace obecních a průmyslových odpadních vod, která je stále nutnější, jelikož se stále zmenšují zásoby pitné vody. Multiporézní materiály mohou dobře sloužit k tomuto účelu, jelikož je nutné oddělit rozpuštěné organické (pesticidy, insekticidy, herbicidy, a nízkomolekulární organické látky) a anorganické (arsen, olovo, rtuť a soli kovů) nečistoty různých velikostí z těchto odpadních vod.¹¹

Dále se póry dají dělit např. podle jejich interakce s okolím, což zobrazuje Obr. 1. Póry s přístupem k vnějšímu povrchu jsou nazývány otevřené póry (b), (c), (d), (e), (f) a (g). Tyto

jsou přístupné pro molekuly a ionty v okolí. Některé mohou být otevřeny jen na jednom konci (b) a (f) a jsou označovány jako slepé póry. Jiné póry mohou být otevřeny na obou koncích (e). Uzavřené póry (a) jsou produktem nedostatečného vývoje plynné fáze. Ačkoliv uzavřené póry nejsou spojovány s adsorpcí a permeabilitou molekul, podílí se na mechanických vlastnostech pevných materiálů.¹²



Obr. 1 – Schématické rozdělení pórů podle jejich interakce s okolím. a) uzavřené póry, b) a f) póry otevřené na jednom konci, c), d), g) otevřené póry, e) póry otevřené na obou koncích (průchozí).¹²

1.2 Způsoby přípravy porézních systémů

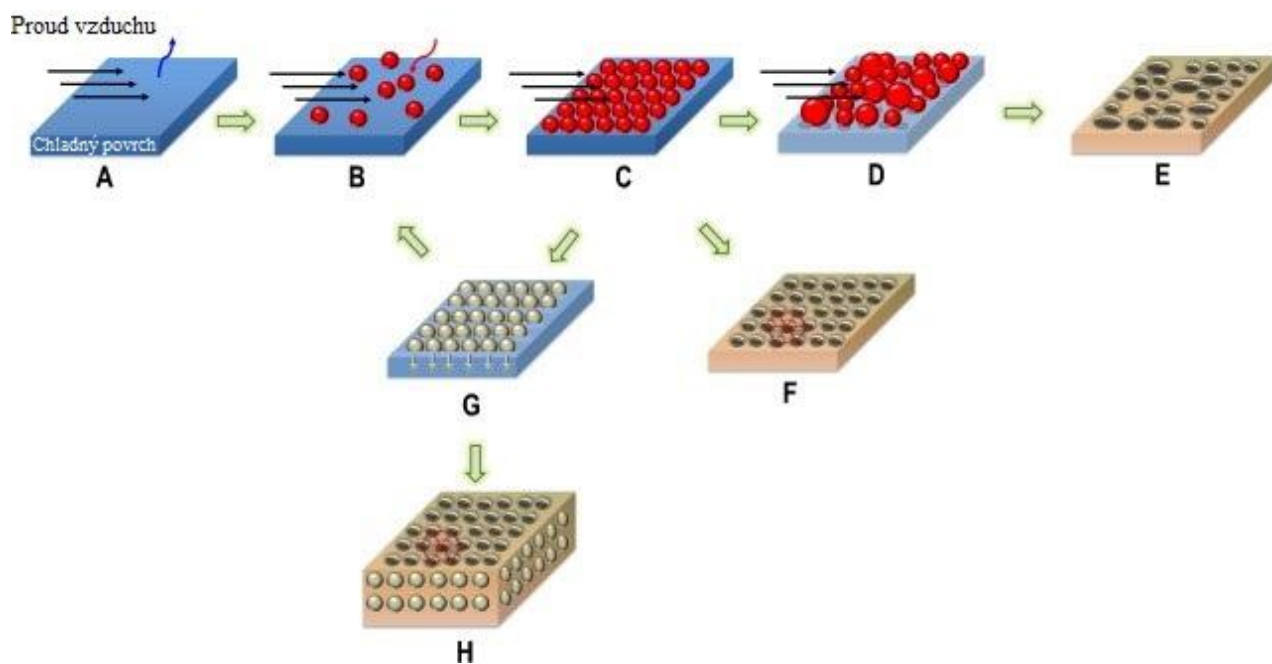
1.2.1 Breath Figures

Principem metody BF je tvorba pórů na povrchu pomocí kapek zkondenzované vody. Pokud se studený povrch dostane do kontaktu se vzdušnou vlhkostí, začnou na něm kondenzovat a uspořádávat se kapičky vody. Tato metoda je vhodná pro přípravu vysoce organizovaných porézních povrchů z polymerních roztoků. Optimálním nastavením procesních parametrů mohou na povrchu polymerních roztoku či nabitelné polymerní vrstvy vznikat velmi pravidelné porézní struktury.³

Detailní princip tvorby pórů metodou BF je vidět na Obr. 2. V kroku A dochází k endotermnímu vypařování rozpouštědla a tím ke snížení teploty povrchu, což umožňuje kondenzaci

vodní páry. Krok B znázorňuje růst jednotlivých izolovaných kapiček vody na studeném povrchu. Velmi pravidelná hexagonální struktura, která je vidět v kroku C vzniká, pokud je čas vypařování rozpouštědla dostatečně dlouhý k tomu, aby kapičky vody stihly pokrýt celý povrch. Pokud se vypařování rozpouštědla zastaví před tím, než dojde ke spojování jednotlivých kapiček, je povrch tvořen monovrstvou pórů s podobnými velikostmi (krok F). První vrstva zkondenzovaných kapek se může ponořit do roztoku nebo nabobtnalé vrstvy, pokud polymer dokáže kapky stabilizovat, zabránit koagulaci, a ještě zbývá rozpouštědlo, které se může dále vypařovat (krok G). Na rozpouštědlem pokrytém povrchu může kondenzovat nová vrstva kapek vody a výsledkem tohoto opakovaného procesu mohou být vícevrstevné póry (krok H). Pokud polymer nestabilizuje kapičky vody, mohou se dvě kapičky kontaktem spojovat ve větší kapku, jejíž objem je součtem objemů původních kapiček (krok D). Po vypaření rozpouštědla a kapek vody je pak výsledkem povrch s nepravidelně velkými póry, jak je vidět v kroku E.³

Důležitou roli při přípravě porézních povrchů touto metodou hraje celá řada vnějších podmínek. Výsledný počet a velikost vznikajících pórů ovlivňují mimo jiné vlhkost vzduchu, teplota a chemické vlastnosti polymeru a použitého rozpouštědla. Změnami těchto podmínek lze připravit různorodé porézní povrchy.³

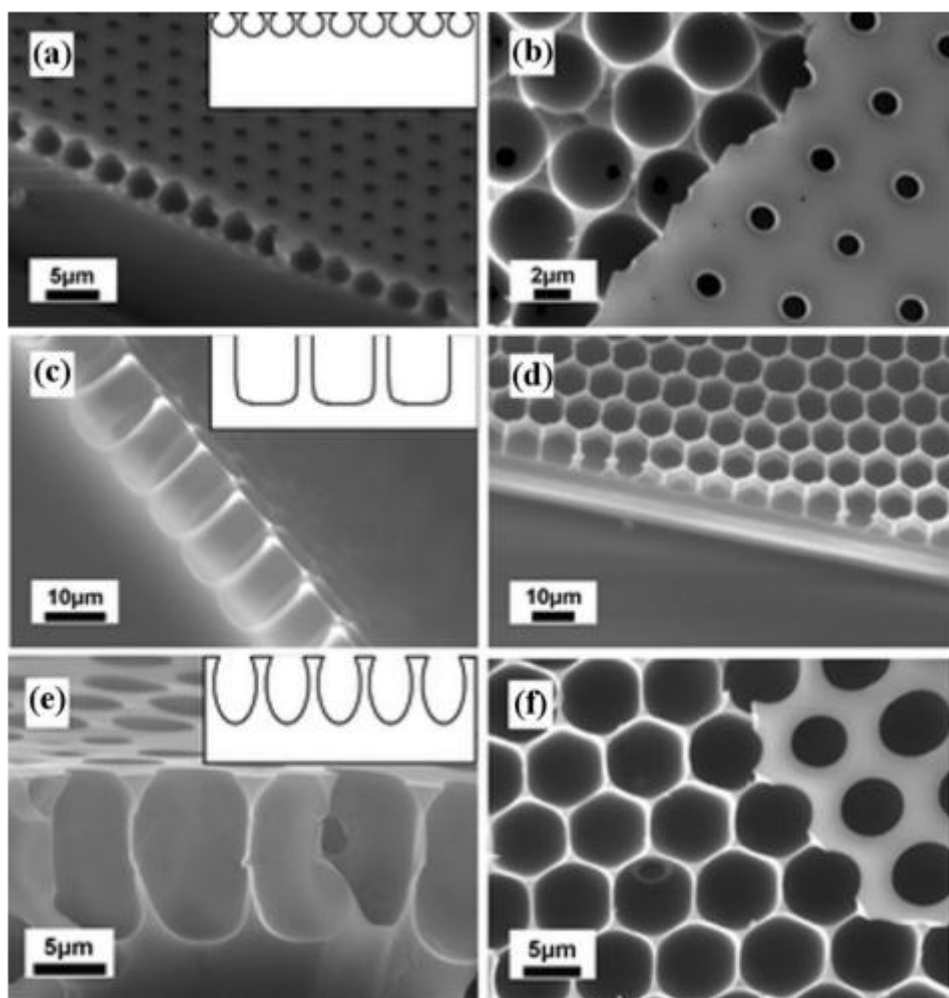


Obr. 2 – Tvorba vysoce organizovaných porézních povrchů metodou Breath Figures.³

1.2.1.1 Breath Figures v jiných parách než vodních

Vliv typu par v atmosféře na vznik a morfologii povrchu u metody BF je málokdy předmětem zájmu. Skoro vždy jsou vznikající morfologie tvořeny vodní parou a páry organických látek bývají označovány za nevhodné, často kvůli jejich mísitelnosti s použitelným rozpouštědlem.¹³

Jak se uvádí v práci Dinga a kol., lze připravit vysoce strukturované porézní materiály metodou BF i v parách methanolu a ethanolu, a to na blokovém kopolymeru PS a polydimethylsiloxanu. Na Obr. 3 jsou zobrazeny vzniklé porézní filmy pomocí par vody a alkoholů. Typ par nad vzorkem do značné míry ovlivňuje tvar vznikajících pórů. Tato skutečnost je dána výsledkem působících sil povrchového napětí, vzlaku a gravitace působící na zkonzenzované kapky. Např. kapky s malou povrchovou energií, jako methanol, budou vlivem vzlaku a gravitace více protahovány a vznikající póry tomu budou odpovídat. Mimo jiné se také při použití jiných par bude lišit velikost vzniklých pórů. Kulovité póry vznikající kondenzováním vody viz. Obr. 3a, protažené póry tvaru U vznikající v atmosféře methanolu jsou na Obr. 3c a póry elipsovitého tvaru vzniklé při vystavení povrchu parám ethanolu jsou na Obr. 3e.¹⁴



Obr. 3 – SEM snímky tvaru pórů vznikajících v různých atmosférách. Pohledy v řezu jsou vidět pro páry vody (a), páry methanolu (c) a páry ethanolu (e). Korepondující pohledy na filmy shora po odstranění vrchní vrstvy jsou v (b), (d) a (f).¹⁴

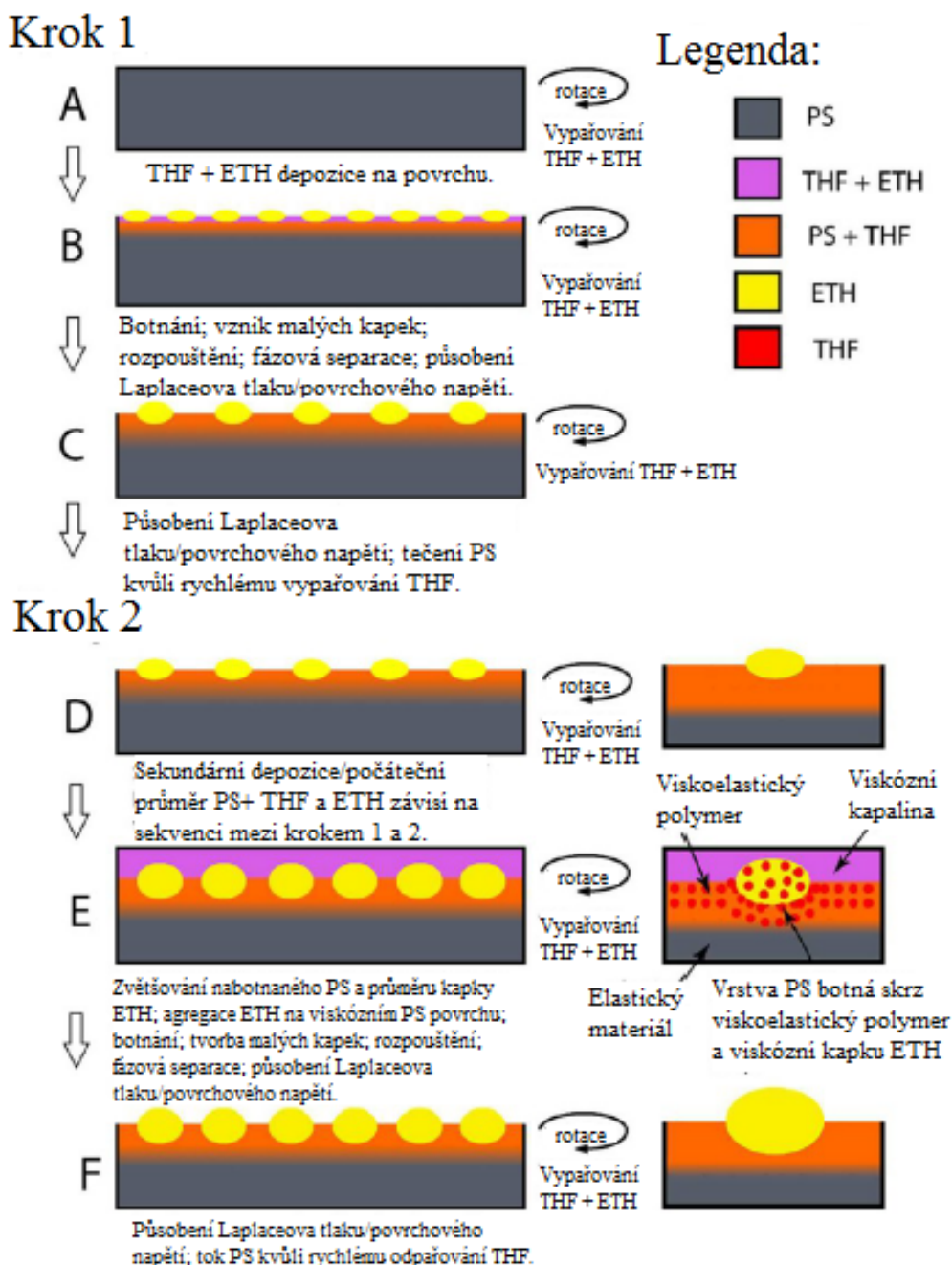
1.2.2 Časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením směsného roztoku

Metoda časově sekvenovaného dávkování směsi dobrého a špatného rozpouštědla na rotující povrch polymeru je jednoduchý a rychlý způsob, jak připravit porézní polystyren (PS). Fázová separace je u tohoto postupu vyvolaná špatným rozpouštědlem ve směsi rozpouštědel. V práci Wrzecionka a kol. je popsán postup dávkování směsi dobrého rozpouštědla – tetrahydrofuran (THF) a špatného rozpouštědla – 2-ethoxyethanol (ETOH) na rotující PS. Výhodou této metody je fakt, že změnou procesních parametrů (celkový objem dávkované směsi rozpouštědel, poměr dobrého a špatného rozpouštědla, teplota směsi a jiné) lze připravit celou řadu povrchů s různými počty a velikostmi mikropórů, a tudíž lze nastavením těchto

parametrů ovlivnit nejen smáčivost, ale také životaschopnost a organizaci cytoskeletu buněk kultivovaných na těchto površích.^{15,16,17}

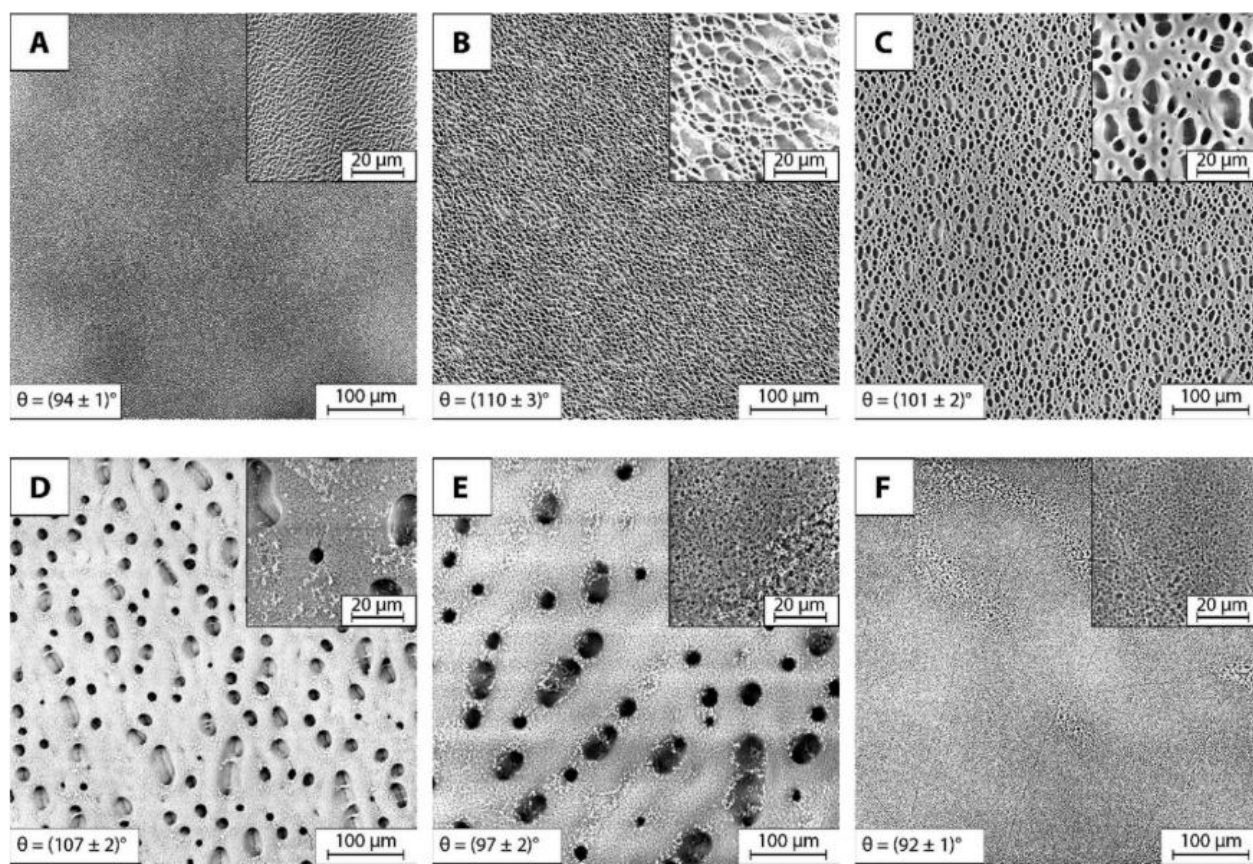
Obr. 4 schematicky znázorňuje proces dávkování směsi THF a ETOH na rotující PS miskou. V prvním kroku (Obr. 4A) je deponováno 200 μ l modifikující směsi. THF okamžitě penetruje do PS povrchu, který botná a dále se rozpouští, pokud je dodáno více THF. Současně s vypařováním THF se objevuje fázová separace ve formě mikrokapek ETOH (Obr. 4B). Tyto kapky se ve snaze minimalizovat svou povrchovou energii snaží zaujmou kulovitý tvar, což pomáhá jejich vnikání do nabotnalé vrstvy PS. Na konci kroku 1 na povrchu zůstává jen ETOH a THF je přítomný ve zbotnalé vrstvě PS. Mikrokapky ETOH dále klesají do povrchové vrstvy vlivem Laplaceova napětí (Obr. 4C). Opakované dávkování směsi rozpouštědel na povrch skládající se z mikrokapek špatného rozpouštědla a nabotnalé polymerní vrstvy (Obr. 4D) má za následek zvětšení šířky nabotnalé vrstvy, migraci, agregaci a růst jednotlivých kapek ETOH (Obr. 4E). Agregace kapek ETOH je možná pouze s rostoucí šířkou nabotnalé vrstvy, která vykazuje viskózní chování ve vrchní části a plynule přechází do viskoelastického. Vsuvky v Obr. 4D-F naznačují mechanismus difuze dobrého rozpouštědla pod kapky ETOH.¹⁷

Tento model předpokládá, že přesun THF, který je způsoben difuzními procesy, se děje nejen skrz nabotnalou vrstvu, ale také skrz objem ETOH (vsuvka Obr. 4E). Na konci kroku 2 (Obr. 4F) se povrch skládá z nabotnalé PS vrstvy a velkých kapek ETOH, které neobsahují THF. Proces časově sekvenované fázové separace vyvolané působením směsi rozpouštědel funguje, pokud je vhodně zvolena směs rozpouštědel. Rozpouštědla musí být vzájemně mísitelná a zároveň se musí dobré rozpouštědlo odpařovat daleko rychleji než rozpouštědlo špatné.¹⁷



Obr. 4 – Časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením směsí rozpouštědel.¹⁷

Obr. 5 zobrazuje povrchy připravené touto metodou. Bylo dávkováno 5x200 μ l modifikující směsi, interval mezi jednotlivými dávkami byl 5 s. Jednotlivé vzorky se liší objemovým poměrem dobrého a špatného rozpouštědla.¹⁷



Obr. 5 – Povrchy připravené metodou časově sekvenované fázové separace vyvolané působením dobrého a špatného rozpouštědla. Vliv poměru THF:ETOH na strukturu povrchu. Objemové poměry THF:ETOH: A) 1:9, B) 1,5:8,5, C) 2:8, D) 3:7, E) 5:5, F) 7:3. Deponováno 5x200 μl po 5 s. SEM snímky včetně kontaktních úhlů smáčení s vodou.¹⁷

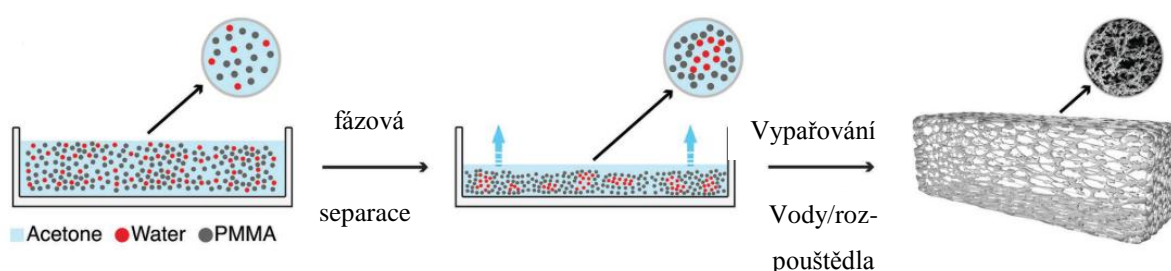
1.3 Porézní polymerní filmy

Tenké polymerní filmy vyvolávající odezvu na podněty nabývají čím dál více na důležitosti. Důvodem jsou potenciálně výhodné vodivostní a mechanické vlastnosti, smáčení, adheze, katalytické vlastnosti aj. Porézní polymerní filmy představují odlišnou, ale důležitou podkategorii multifunkčních materiálů^{18,19}. Tenké filmy s kontrolovanou porozitou na nano úrovni, které jsou z hlediska praktického využití nejzajímavější, jsou primárně získávány z multifázových materiálů selektivním odstraněním jedné polymerní nebo koloidní fáze. Takovéto filmy mohou najít široké uplatnění např. jako membrány k separaci proteinů a makromolekul, předlohy pro nanovýrobu a jako antireflexní nátěry^{20,21,22}.

1.3.1 Příprava

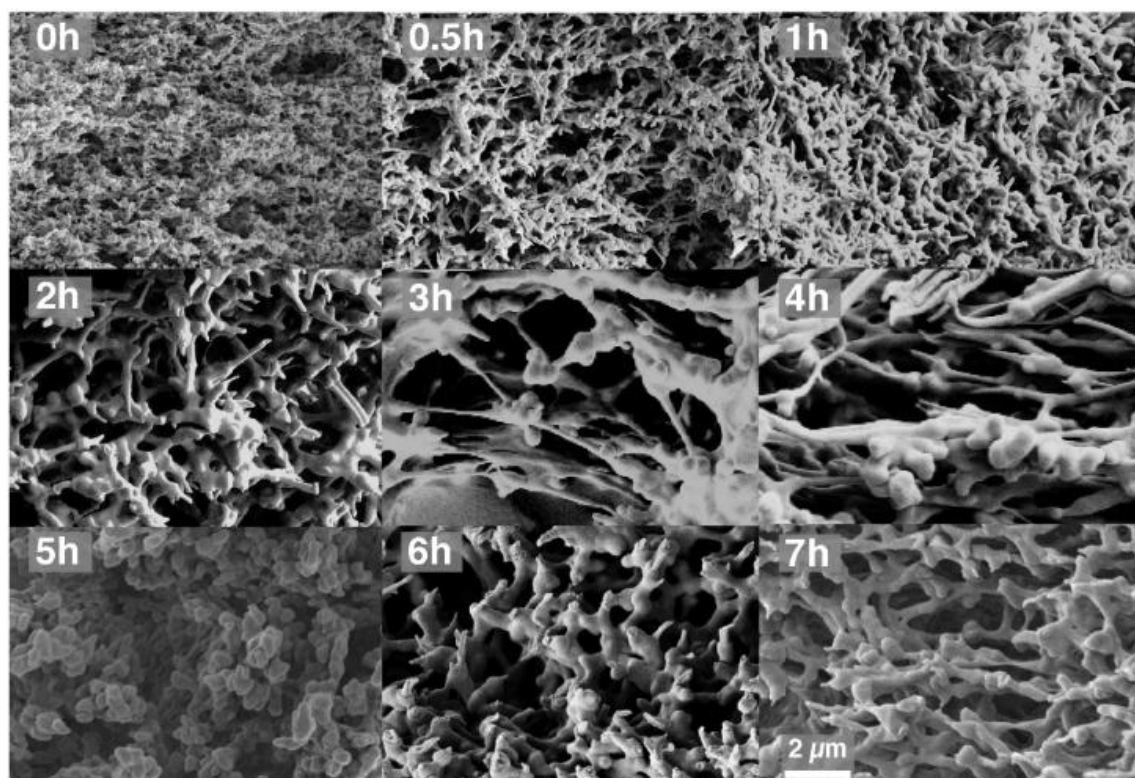
1.3.1.1 Polymerní fázová separace z tří složkového systému

V práci Syurik a kol. byly připraveny bílé porézní filmy fázovou separací z polymethylmetakrlátu (PMMA). Byl použit tří složkový systém PMMA (0,6 hm. %) a vody (<0,2 hm. %) v acetonu. Po rychlém odpaření acetonu se systém rozdělil na dvě fáze: fázi bohatou na polymer, která tvořila náhodnou síť a vodní fázi, která se odpařovala daleko pomaleji než aceton a docházelo tedy k formování pórů (viz. Obr. 6).²³



Obr. 6 – Postup přípravy porézního filmu z tří složkového systému PMMA, voda, aceton.²³

Tento proces významně závisí na kinetice vypařování, a tedy na složení roztoku. Malá změna procentuálního zastoupení vody nebo molekulární hmotnosti a polydisperzity polymerních řetězců ovlivňuje vzniklou porézní strukturu. Proto Syurik a kol. připravili PMMA s různou střední molární hmotností pomocí sonikace po různě dlouhé doby z původního PMMA s $M_w = 1,86$ MDa. Ze sonikovaných roztoků byly poté odlity tenké samonosné filmy (s tloušťkou 12 – 85 μm). Výsledné struktury porézních polymerních filmů jsou vidět na Obr. 7. Filmy z nesonikovaného roztoku PMMA jsou tvořeny fibrilární sítí s nízkou porozitou. Prodloužení času sonikace vedlo ke zvýšení porozity, což lze nejlépe vidět na vzorcích sonikovaných po dobu 0,5 – 3 hodin.²³

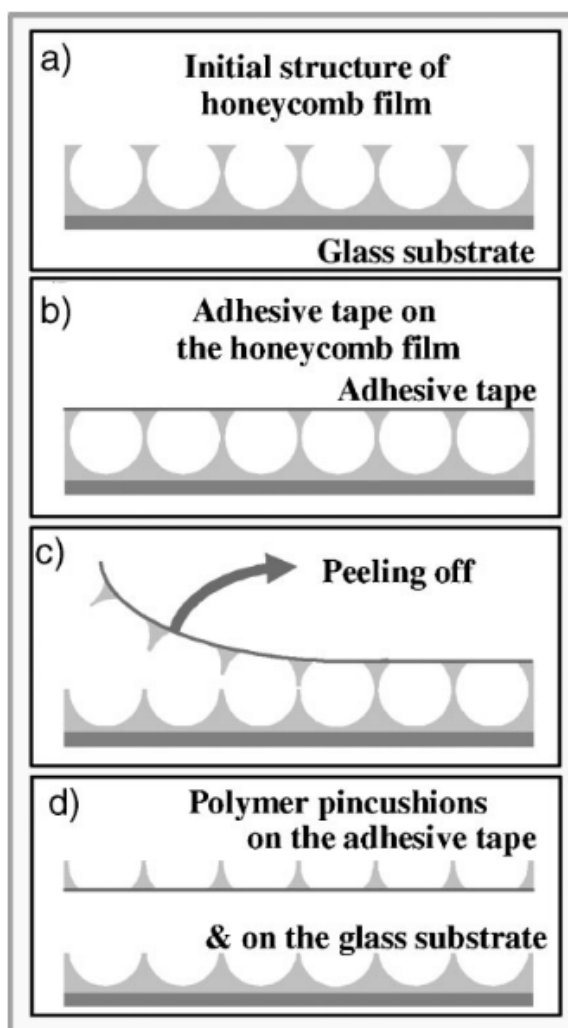


Obr. 7 – Porézní filmy připravené ze tří složkového systému PMMA, voda, aceton, lišící se dobou sonikace (0 – 7 hodin) PMMA.²³

1.3.1.2 Biodegradabilní polymerní „pincushions“

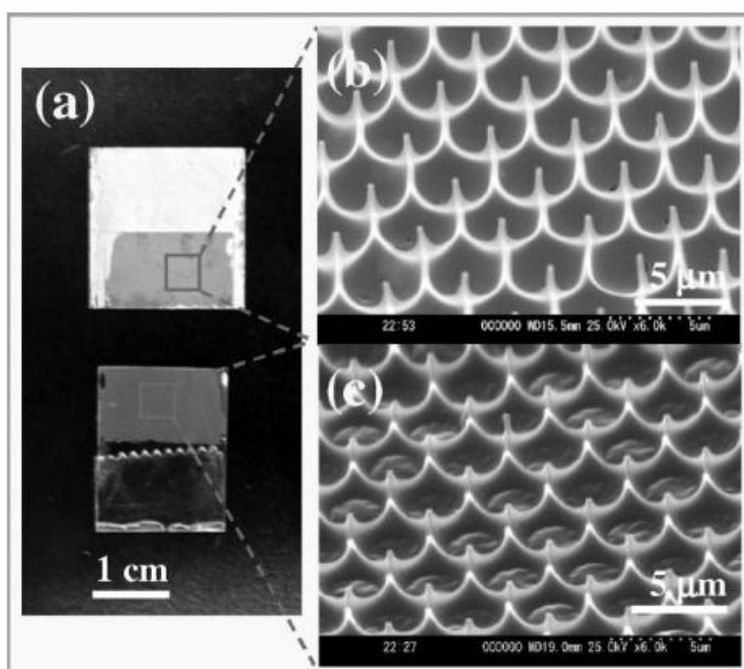
Nano- a mikrostrukturované scaffolds pro tkáňové inženýrství připravené z biodegradabilních a biokompatibilních polymerů výrazně ovlivňují buněčné chování²⁴. Tanaka a kol. ve své práci připravili hexagonální matici biodegradabilních polymerních pilířů („pincushions“). Prekurzorem k přípravě těchto „pincushions“ byly vysoce porézní polymerní filmy připravené na skleněném substrátu jednoduchou technikou odlévání. Tento film je tvořen organizací zkondenzovaných kapek vody do hexagonální struktury. Filmy vznikaly odléváním roztoků polymerů jako polylaktid, kopolymer polylaktidu a polyglycolidu a poly(3-hydroxybutyrát). Dále byl přidán kopolymer N-dodecyakrylamidu a karboxyhexylacrylamidu (CAP). Hmotnostní poměr polymeru vůči CAP byla 10:1 a oba byly rozpuštěny v chloroformu v koncentraci 4 g/l.²⁵

Obr. 8 schematicky znázorňuje přípravu polymerních „pincushions“. Z původního polymerního filmu je pomocí adhesivní pásky odstraněna vrchní vrstva. Ta zůstává na pásce a spodní vrstva zůstává na skleněném povrchu.



Obr. 8 – Schéma přípravy polymerních „pincushions“. (a) původní film na skleněném substrátu. (b) adhezivní páska na polymerním filmu. (c) vrchní vrstva filmu je odstraněna na adhezivní pásce. (d) polymerní „pincushions“ na adhezivní pásce a na skleněném substrátu.²⁵

„Pincushions“ mohou být připraveny i z běžných polymerů jako PS, polykarbonátu, PMMA a dalších. Příklad „pincushions“ připravených z PS je na Obr. 9. (a) ukazuje pohled na „pincushions“ na adhezivní pásce a na skleněném substrátu. SEM snímek „pincushions“ na skleněném povrchu je vidět v (b) a „pincushions“, které zůstaly na adhezivní pásce je v (c).²⁵



Obr. 9 – (a) „pincushions“ na skleněném substrátu i na adhesivní pásce. SEM snímky polystyrenových „pincushions“ na (b) skleněném povrchu a (c) adhesivní pásce.²⁵

2 3D PÓRÉZNÍ STRUKTURY

Experimenty s kulturami buněk často používají termoplastické desky s 2D strukturami na povrchu. Pokud se buňky drží a rostou na 2D povrchu, často se stávají placatějšími a z toho důvodu mohou ztrácet kritické buněčné funkce nebo mohou být tyto funkce, jako metabolismus, genová exprese, aktivita enzymů, diferenciací, sekrece proteinů a jiné, velmi odlišné od buněk nacházejících se v živých tkáních. Proto je kladen velký důraz na vývoj nových mikroprostředí, které by přimělo buňky zaujmout 3D morfologii, která lépe kopíruje in vivo chování a přinese biologicky relevantnější výsledky testování.^{26,27} Porozita materiálu, na kterém buňky rostou hraje tedy velmi významnou roli. V případě 3D scaffoldů je potřebná k umožnění výměny kyslíku a živin.^{28,29}

Přestože se 3D kultivace buněk ubírá mnoha směry s ohledem na materiál a mikrostrukturu, standardní 2D polystyrenové destičky jsou stále jedny z nejpoužívanějších. 3D destička pro kultivaci buněk z PS vyrobená konvenční a nenákladnou metodou je atraktivní z toho důvodu, že kultury mohou růst na materiálu, který je k tomuto účelu používán desítky let a je buněčným biologům dobře znám.²⁷

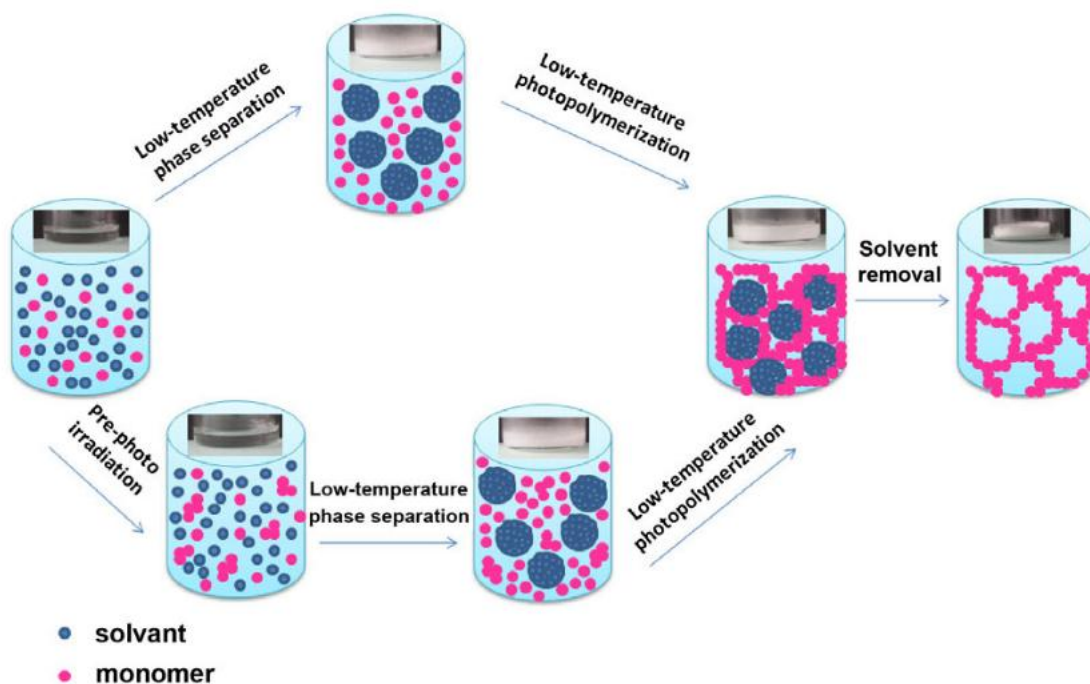
2.1 Příprava

2.1.1 Nízkoteplotní fázově separační fotopolymerace

Makroporézní polymery s kontrolovanou strukturou jsou žádané díky svým unikátním vlastnostem, které je činí vhodnými pro řadu aplikací jako jsou např. filtrační procesy, katalýza, tkáňové inženýrství a bioseparace^{30,31}. Yin a kol. ve své práci představili jednoduchý způsob přípravy makroporézních polymerů. Tento způsob se dá univerzálně použít pro polymery schopné fotopolymerace, a nabízí tedy široké uplatnění v přípravě 2D i 3D makroporézních polymerních struktur. Tento postup má potenciál k výrobě makroporézních polymerních membrán a monolitů.³²

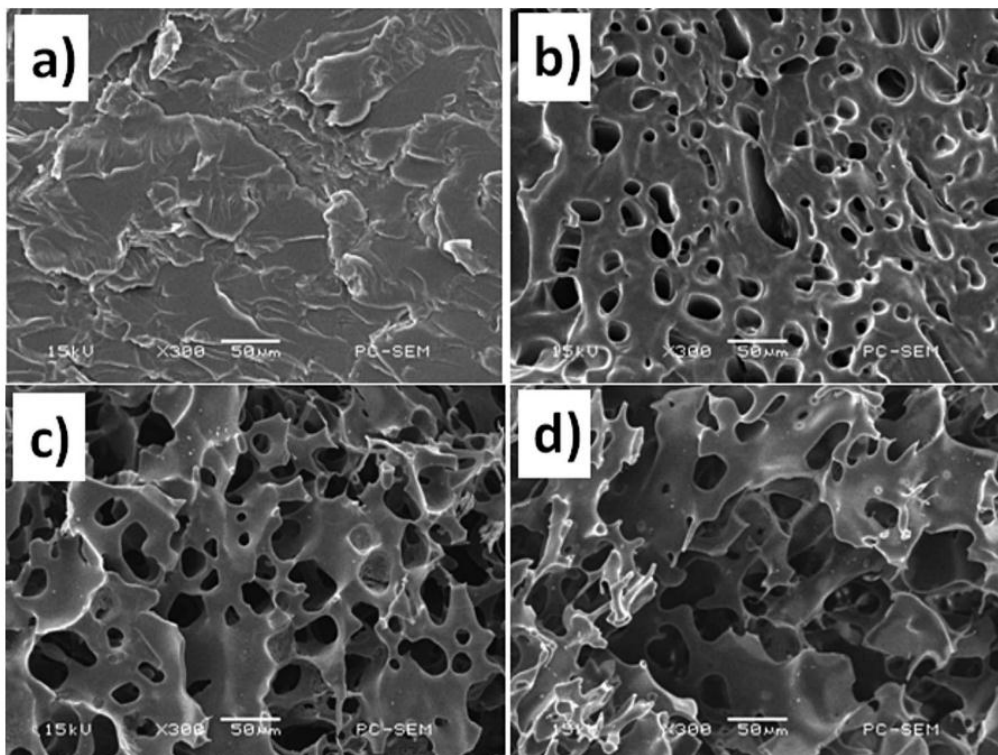
Proces nízkoteplotní fázově separační fotopolymerace sestává ze tří kroků (viz Obr. 10). Roztok fotopolymerujících monomerů v rozpouštědle s nebo bez pre-fotoožáření byl vystaven nízké teplotě, aby byla vyvolána fázová separace. Rozpouštědlo může být jak organické, tak i anorganické (voda) v závislosti na použitém monomeru. Poté byl roztok fotopolymerován za nízké teploty a došlo k vytvoření zesíťovaného polymeru a zároveň byla zachována struktura fázové separace. Nakonec bylo odstraněno rozpouštědlo. Porézní struktura může

být kontrolována několika faktory, jako je chemické složení vzorků, pre-fotozařování, chladičí teplota, rychlost chlazení a jiné.³²



Obr. 10 – Schéma nízkoteplotní fázově separační fotopolymerace.³²

Pro přípravu makroporézní struktury je klíčovým parametrem poměr monomer/rozpuštědlo, jak je vidět na Obr. 11. Ten ukazuje finální morfologii při použití tripropylen glykol diakrylátu (TPGDA) jako monomeru a dioxanu jako rozpuštědla. Teplota polymerace byla $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odstranění rozpuštědla bylo provedeno výměnou za ethanol při $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a odsátím za pokojové teploty. Póry vznikly v místech, kde se nacházelo zamrzlé rozpuštědlo. Na Obr. 11 jsou vidět morfologie vzniklé při hmotnostním poměru monomer/rozpuštědlo 1/1, 1/2, 1/10 a 1/15. Obr. 11a zobrazuje plochou morfologii bez pórů vlivem nedostatečného množství rozpuštědla. Obr. 11b-d ukazuje výraznou porézní strukturu, kdy se velikost pórů a porozita zvyšuje se snižujícím se poměrem monomer/rozpuštědlo.³²

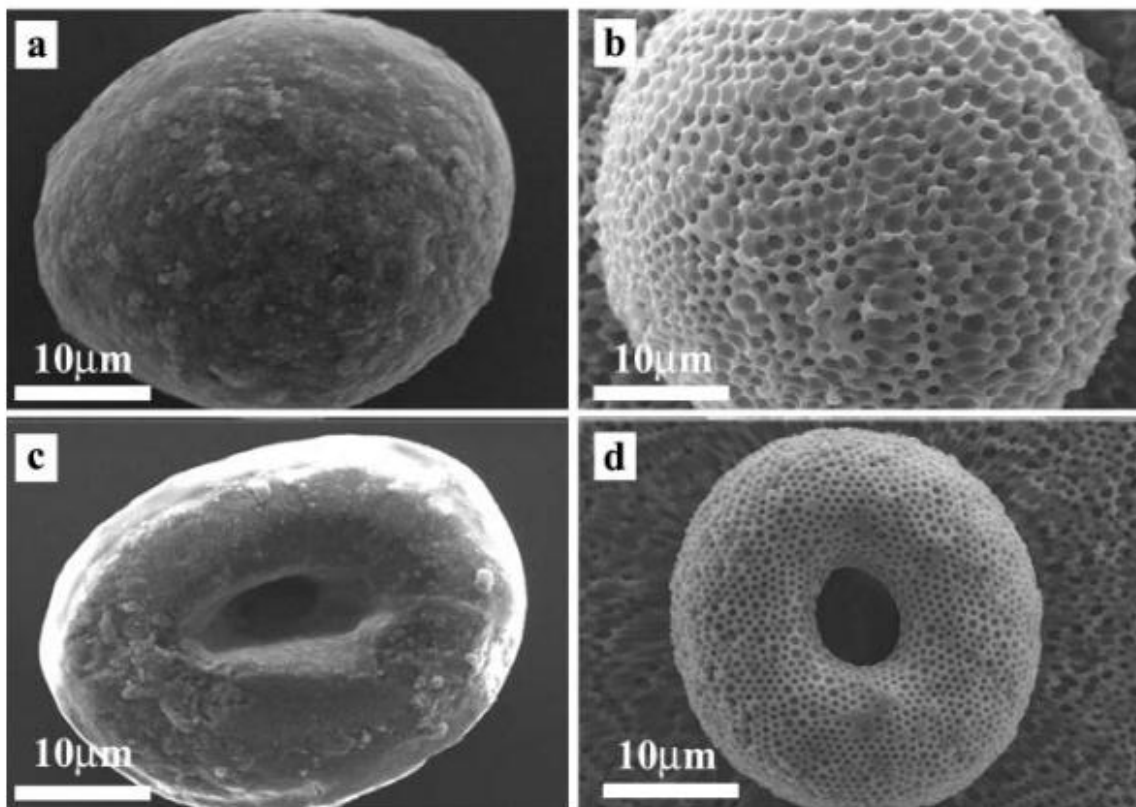


Obr. 11 – Morfologie makroporézního TPGDA při hmotnostním poměru monomer/rozpuštědlo 1/1, 1/2 , 1/10 a 1/15 (a-d).³²

2.1.2 Porézní 3D tvary

Zajímavou metodou přípravy 3D porézních filmů různých tvarů je použití roztoku obsahujícího polymer a anorganické částice. Luke a kol. dokázali ve své práci připravit porézní filmy na částicích různých tvaru. Tyto struktury mohou nacházet široké uplatnění. Např. funkční porézní coatování siliky by mohlo přinést nový typ chromatografického média³³ nebo mohou být využity jako superhydrofobní/samo čistící povlaky schopné přilnutí na jakýkoliv povrch^{34,35}

Struktury, které jsou vidět na Obr. 12 vznikly z polymerního roztoku polydimethylsiloxanu (PDMS) v benzenu, ke kterému byly přidány částice kaolinu různých velikostí a tvarů (5 hm. %). Obr. 12 a) a c) ukazuje dva příklady tvaru použitých částic, kulovitých a částic “koblihového“ tvaru. Po odlití směsi částic a PDMS z roztoku benzenu na hladký povrch vznikly porézní filmy s velikostmi pórů kolem 1 µm zformované kolem částic kaolinu (Obr. 12 b) a d)). Velikost pórů jde řídit nastavením procesních parametrů při odlévání jako jsou vlhkost a průtok plynu^{36,35}



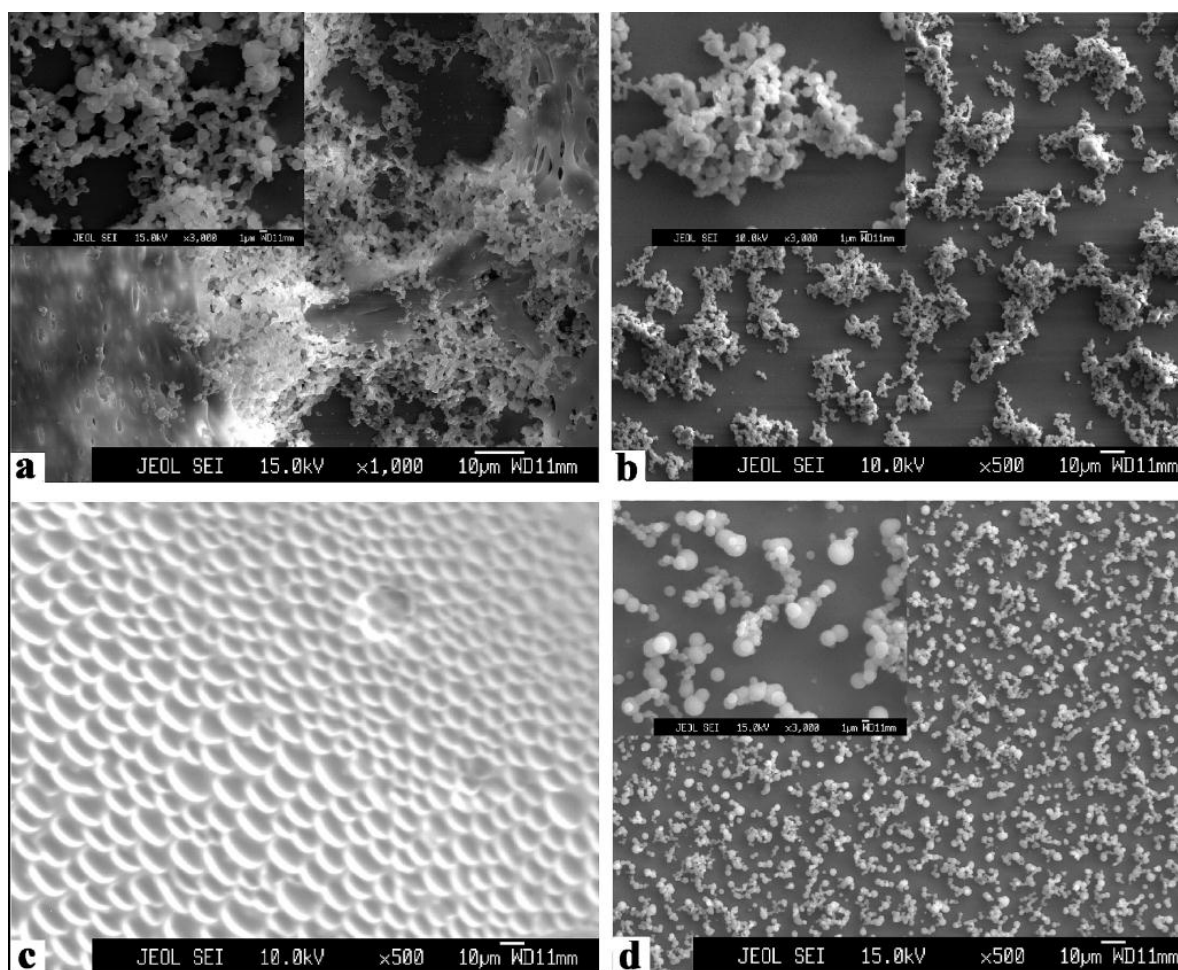
Obr. 12 – SEM snímky kulovitých částic kaolinu na skleněném povrchu (a) před a (b) po coatování PDMS porézním filmem. Snímky částic kaolinu „koblíhového“ tvaru na skleněném povrchu (c) před a (d) po coatování PDMS porézním filmem.³⁵

2.1.3 Reversní Breath figures

Metoda známá jako reversní Breath figures využívá páry organických rozpouštědel namísto par vodních a na rozdíl od klasické metody přípravy Breath figures, které mohou být připraveny za použití par methanolu nebo ethanolu, produkuje částice místo pórů.³⁷

Xiong a kol. připravili mikrometrové částice z roztoků blokového kopolymeru polystyrenu a polybutadienu v rozpouštědlech jako toluen, chloroform nebo dichlormethan. K vypařování docházelo v atmosféře methanolu nebo ethanolu. Výsledkem byly mikročástice kulovitého tvaru s průměry pohybujícími se od několika set nanometrů do několika mikrometrů. Vznik těchto struktur souvisí s povrchovým napětím. Mikročástice vznikají, pokud je povrchové napětí polymerního roztoku o 1,5 mN/m vyšší než povrchové napětí zkondenzované kapaliny³⁸.

Na Obr. 13 jsou vidět částice připravené metodou reversní Breath figures z různých polymerních roztoků v parách methanolu a ethanolu.



Obr. 13 – Částice připravené z blokového kopolymeru polystyrenu a polybutadienu za pokojové teploty v různých rozpouštědlech a parách: (a) chloroform jako rozpouštědlo a páry methanolu, (b) dichlormethan jako rozpouštědlo a páry methanolu, (c) cyklohexan jako rozpouštědlo a páry methanolu, (d) toluen jako rozpouštědlo a páry ethanolu.³⁸

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POPIS EXPERIMENTU

Cílem této práce byla příprava a charakterizace porézních polymerních 2D a 3D vrstev, metodou fázové separace. Tyto vrstvy byly připravovány dvěma metodami, a to metodou podobnou Breath figures a časově sekvenovanou fázovou separací vyvolanou směsí dobrého a špatného rozpouštědla.

Byly zkoumány změny výsledné struktury v závislosti na změně vstupních procesních parametrů, jako jsou složení polymerního roztoku, počet dávek směsi, časová sekvence dávkování a rychlost rotace vzorku při dávkování.

3.1 Použité materiály a chemikálie

Jako dobré rozpouštědlo sloužil v rámci experimentů tetrahydrofuran (THF) a jako špatné 2-ethoxyetanol (ETOH). Objemové poměry použitých rozpouštědel jsou uvedené u jednotlivých experimentů. U vzorků se špatným rozpouštědlem byl polymerní roztok deponován na PS misky TPP culture dish o průměru 34 mm, tyto misky byly zakoupeny od společnosti Sigma Aldrich. Experimenty bez špatného rozpouštědla byly prováděny na standartních skleněných Petriho miskách. Použité chemikálie byly zakoupeny v p.a. čistotě od firmy Sigma Aldrich.

V případě přípravy směsných roztoků s obsahem rozpuštěného PS byly jako rozpouštěný materiál používány stejné misky jako pro depozici modifikačních roztoků. Postup rozpouštění byl následující. PS misky byly nalámány na malé kousky a následně rozpouštěny v THF tak, aby výsledná koncentrace PS odpovídala údajům uvedeným u výsledků z jednotlivých experimentů.

3.2 Postup tvorby porézních povrchů

PS nebo skleněná miska byla umístěna do speciálního držáku TSSC zařízení viz. Obr. 14. Pokud není u experimentu uvedeno jinak, byla rychlost rotace TSSC zařízení při dávkování 2200 ot/min. Toto zařízení na rotující vzorek automaticky dávkovalo jednotlivé dávky rozpouštědla nebo směsných roztoků s přidavkem polymeru (PS) s předem nastavenými časovými prodlevami. Po přidání poslední dávky byl vzorek další 2 minuty ponechán rotovat, aby bylo zajištěno odpaření zbývající kapalně fáze z povrchu. Vzorky bez špatného rozpouštědla, které tvořily na skleněné misce samonosné polymerní filmy, byly na hodinu umístěny

do laboratorní sušárny temperované na teplotu 40 °C, aby je bylo možné z misky bez poškození sejmout. Veškerá práce s polymerním roztokem byla prováděna v digestoři.

3.3 Použitá zařízení

Všechny porovnávané vzorky byly připraveny na TSSC zařízení a poté charakterizovány pomocí SEM. Některé vzorky byly dále charakterizovány na mikroskopu atomárních sil, případně pomocí rentgenové tomografie.

3.3.1 TSSC zařízení s automatickým dávkováním

Toto zařízení, viz Obr. 14 umožňuje automaticky dávkovat směsná rozpouštědla na rotující povrchy. Dávkovací program, včetně velikosti dávek, jejich počtu, časové sekvence a jiných parametrů, lze jednoduše nastavit pomocí počítače. Díky rotaci vzorku, a tedy odstředivé síle dochází k velmi homogennímu pokrytí upravovaného povrchu směsí rozpouštědel a k jejich snadnému odpařování.



Obr. 14 - Zařízení pro časově sekvenované dávkování směsných rozpouštědel na rotující povrch (TSSC). Zařízení vyvinuto na UFMI, UTB ve Zlíně.³⁹

3.3.2 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

PS povrchy a filmy byly charakterizovány pomocí SEM Phenom G2 PRO od firmy Phenom World, viz. Obr. 15. Povrch byl zobrazován při urychlovacím napětí 5 nebo 10 kV. Vzorčky byly charakterizovány za pomoci speciálního nástavce, který redukuje nabíjení povrchu vzorku a tím umožňuje zobrazování povrchu bez předešlého pokovení.



Obr. 15 – Skenovací elektronový mikroskop Phenom G2 Pro.

3.3.3 Mikroskop atomárních sil (AFM)

Měření byla provedena pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) NTEGRA Prima, viz. Obr. 16. Všechny vzorky byly měřeny v semikontaktním režimu ve vzduchu. Pro všechna měření byla použita silikon nitridová sonda NSG01 od společnosti NT-MDT. Byly skenovány plochy o rozměru 50x50 μm , s rozlišením 512 x 512 dpi a rychlosti pohybu sondy v rozmezí 0,2 až 0,5 Hz.



Obr. 16 – Použité AFM NTEGRA-Prima.

3.3.4 Rentgenová tomografie

Pro charakterizaci vzorků porézních materiálů byl využit rentgenový mikrotomograf SkyScan od společnosti Bruker, typ 1174. Vyznačující se následujícími parametry:

- rozměry a hmotnost: $810 \times 325 \times 420$ mm, 54 kg,
- rentgenka: urychlovací napětí 1 - 50 kV, maximální výkon 40 W,
- rozlišení: 10 - 30 μm na voxel,
- detektor: CCD kamera 1,3 megapixel, připojena na scintilátor,
- velikost vzorku: 5 - 30 mm v průměru, 50 mm na výšku,



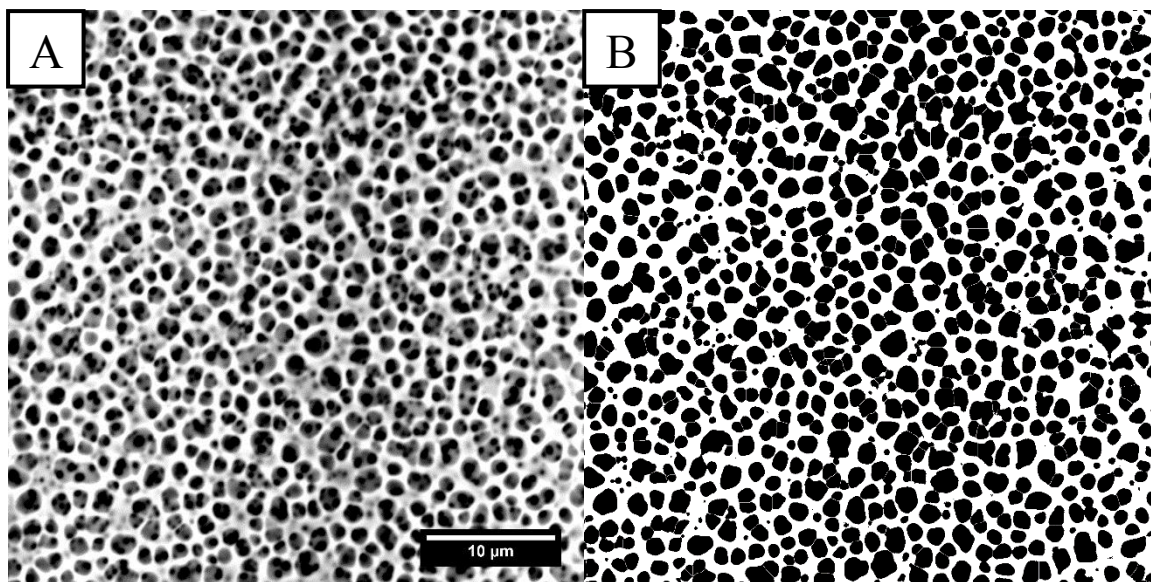
Obr. 17 – Rentgenový tomograf společnosti Bruker, typ 1174.

Skenování vzorku probíhalo při minimálním rotačním kroku $0,1^\circ$ v rozsahu 180° . Pro každý obrázek, který byl použit pro rekonstrukci vnitřní struktury zkoumaného vzorku bylo snímáno 5 obrázků. Z těchto obrázků byl vytvořen jeden průměrný. Celkem bylo měřeno 5×1800 snímků po dobu cca 14 hodin. Data z tomografu byla vyhodnocena v programech dodaných výrobcem tomografu.

3.3.5 Obrazová analýza

Obrázky ze SEM a AFM byly podrobeny obrazové analýze z hlediska analýzy plošných průřezů porézními strukturami. Pro tyto účely byl použit zejména program ImageJ. Data z AFM byla zpracována v programu Gwydion. V tomto programu byly mimo to vyhodnocovány parametry povrchové drsnosti R_a a hodnoty maximálního převýšení R_z . Postup ob-

razové analýzy porovnávaných vzorků spočíval v jejich prahování, odstranění vadných pixelů, šumů, definici rozměrů analyzovaného obrázků, analýze plochy pórů a stanovení histogramu plošných průřezů. Srovnání originálního obrázku s prahovaným, který byl určen k analýze plošných průřezů póry je uveden na Obr 18.



Obr. 18 - Porovnání originálního obrázku ze SEM (A) s obrázkem pro obrazovou analýzu v programu ImageJ (B).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Experimentální výsledky jsou rozděleny a diskutovány podle metody přípravy, a to na vzorky připravené směsí s a bez špatného rozpouštědla. Dále jsou rozděleny podle zkoumaných proměnných.

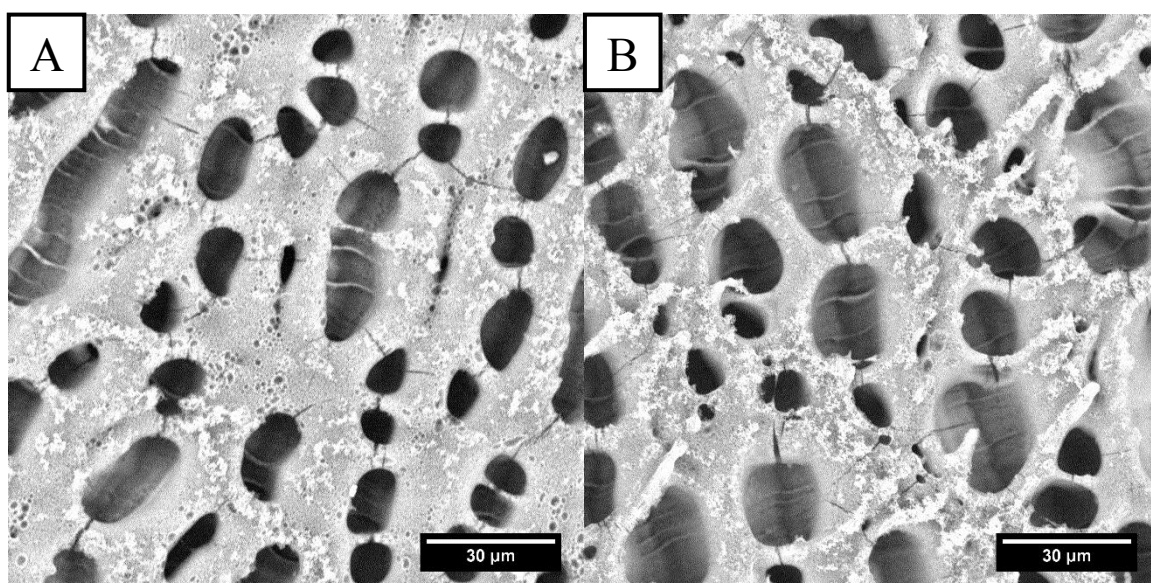
4.1 Směsi se špatným rozpouštědlem

U těchto experimentů byl PS rozpuštěn v THF a k polymerní směsi byl přidáván ETOH. Takto připravená směs byla dávkována na PS misku, na které docházelo v důsledku časově sekvenované fázové separace, vyvolané směsí dobrého a špatného rozpouštědla, ke vzniku povrchových a objemových pórů.

4.1.1 Poměr složek ve směsném roztoku

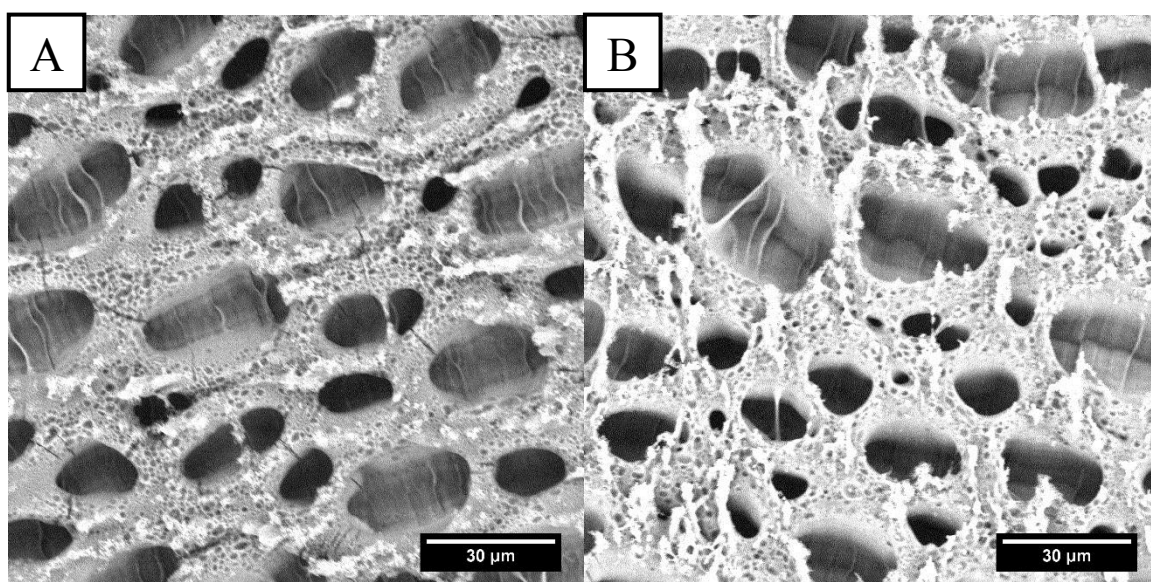
Prvním krokem v rámci experimentu této práce bylo zkoumání vhodného poměru složek ve směsném roztoku, který by dále sloužil, jako výchozí poměr pro všechny další experimenty zaměřené na zkoumání vlivů procesních parametrů na výsledný vzhled a strukturu polymerního povrchu.

Na Obr. 19 jsou povrchy připravené pomocí směsného roztoku s obsahem 11,6 ml THF, 0,25 g PS a 34 ml ETOH. ETOH byl k polymernímu roztoku přidáván až do okamžiku kdy došlo k vysrážení PS. Následný malý přídavek dobrého rozpouštědla THF (1,6 ml) měl za následek opětovné rozpuštění PS v systému. Tímto jednoduchým způsobem byly připraveny roztoky blízko meznímu bodu, kdy v nich lze očekávat fázovou separaci jednotlivých složek. Na Obr. 19A je povrch vzniklý dávkováním 5x200 μ l po 5 s a na 19B 10x200 μ l po 5 s. Póry jsou spíše podlouhlé a velikostně se pohybují v řádech desítek μ m. Na hranicích mezi jednotlivými povrchovými póry lze pozorovat charakteristickou sekundární strukturu v podobě menších porézních prohlubní a agregovaných částic PS.



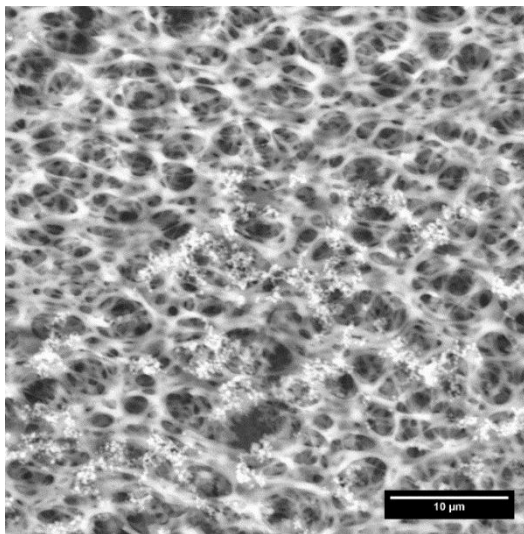
Obr. 19 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 11,6 ml THF, 0,25 g PS a 34 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním A) 5x200 µl po 5 s a B) 10x200 µl po 5 s polymerního roztoku.

Na Obr. 20 jsou povrchy připravené z polymerního roztoku o složení 10 ml THF, 0,25 g PS a 32 ml ETOH. Množství ETOH bylo zvoleno tak, aby systém byl dále od meze fázové separace v porovnání s experimenty uvedenými na Obr. 19. Rozdíl mezi výsledky na obr. 19 a 20 není příliš zřetelný. Póry na Obr. 20 se zdají být o trochu větší a hlubší.

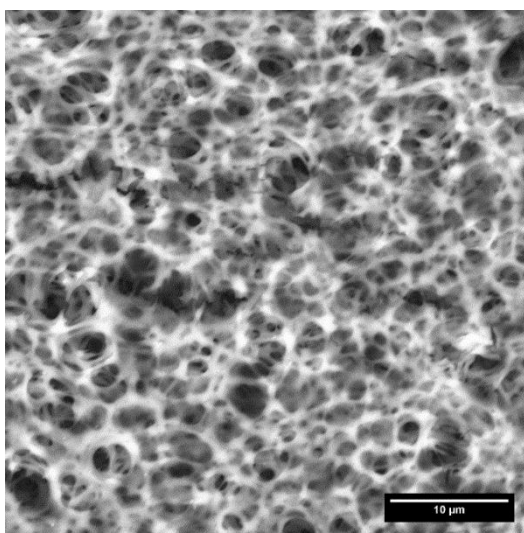


Obr. 20 – SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF, 0,25 g PS a 32 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním A) 5x200 µl po 5 s a B) 10x200 µl po 5 s polymerního roztoku.

Z hlediska vznikající struktury jsou zajímavé povrchy na Obr. 21 a 22. Bylo použito cca 10x větší množství PS v modifikační směsi. Množství ETOH bylo voleno tak, aby systém byl na své mezi fázové separace před vlastní depozicí na nosný povrch. Z těchto obrázků je patrné, že pomocí této směsi lze připravit velmi komplikovanou 3D porézní strukturu. Ta pak zvláště vyniká u vzorku připraveného z 10 ml THF, 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Tento poměr byl proto dále použit u většiny dalších experimentů.

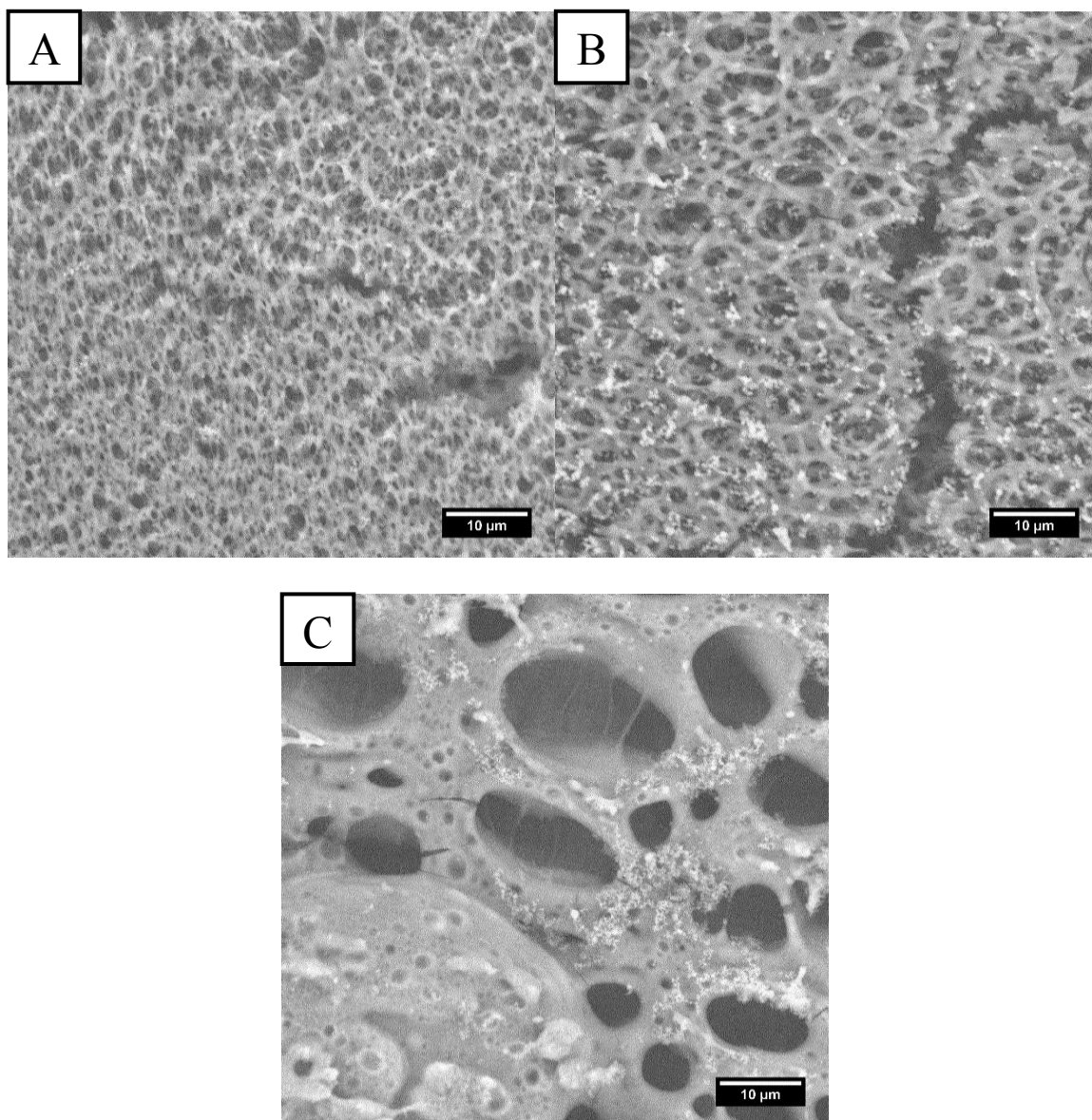


Obr. 21 - SEM snímek povrchu připraveného z roztoku o složení 5 ml THF, 1,5 g PS a 9,8 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **5x200 μl** roztoku na povrch polystyrenové Petriho misky v intervalu **po 5 s**.



Obr. 22 - SEM snímek povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF, 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **10x200 μl** roztoku na povrch polystyrenové Petriho misky v intervalu **po 5 s**.

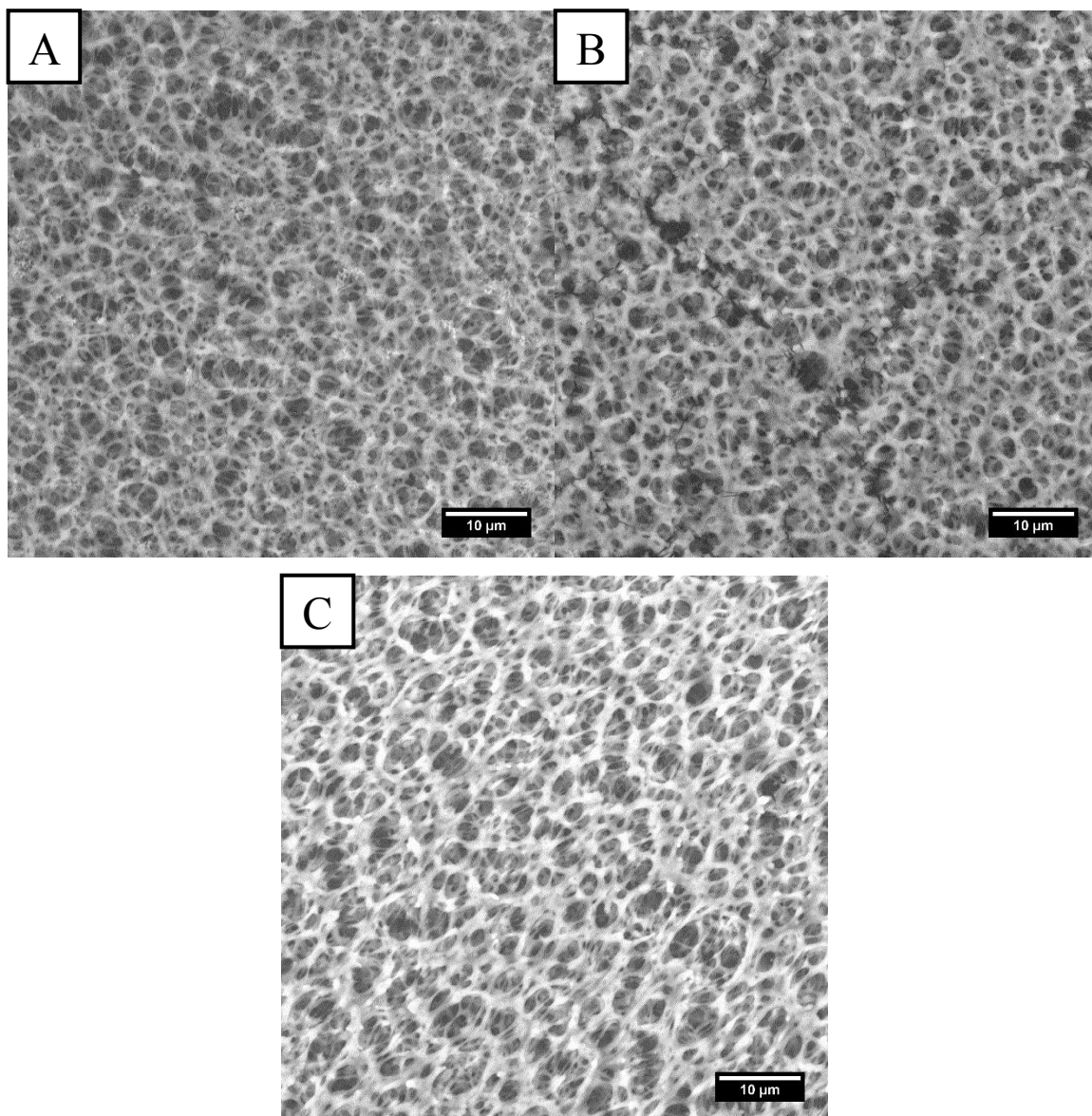
4.1.2 Vliv množství špatného rozpouštědla



Obr. 23 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS kde bylo přidáno **A) 12,5 ml ETOH** (PS nevysrážen) **B) 20 ml ETOH** (PS právě ještě nevysrážen) a **C) 40 ml ETOH** (PS vysrážen). Vzorky připravené deponováním **10x200 µl po 5 s** směsí.

V rámci tohoto experimentu bylo zkoumáno, jak ovlivňuje množství ETOH ve směsi výsledný povrch polymeru. K zásobnímu polymernímu roztoku připraveném z 10 ml THF a 2,68 g PS bylo přidáváno 12,5; 20 a 40 ml ETOH viz. Obr. 23. Obr. 23A ukazuje povrch vzniklý z části, ke které bylo přidáno 12,5 ml ETOH. PS byl v tomto případě v roztoku zcela rozpuštěn. Vznikající póry jsou velmi malé, dosahující průměru v rozmezí jednotek mikrometrů. O něco větší póry vznikají z části, ke které bylo přidáno 20 ml ETOH (kdy byl PS

právě ještě nevysrážen) jak je vidět na Obr. 23B. Obr. 23C ukazuje velké póry vznikající ze směsi, kde je PS již vysrážen (přídavkem 40 ml ETOH). Ztrácí se zde 3D struktura, kterou se podařilo připravit ze směsí, kdy byl PS ve směsi nevysrážen.



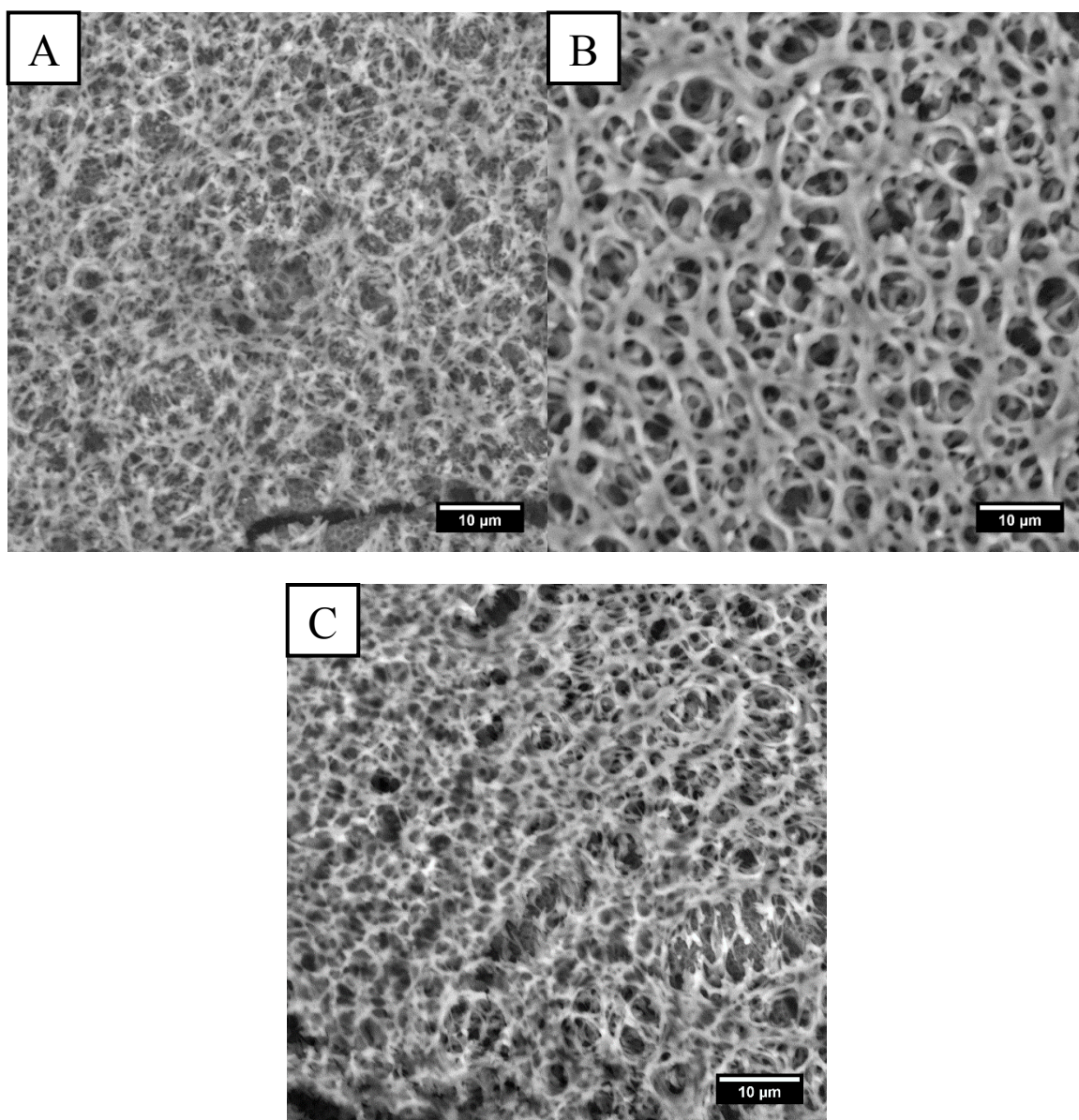
Obr. 24 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS kde bylo přidáno A) 10,5 ml ETOH B) 12 ml ETOH C) 13,5 ml ETOH.

Vzorky připravené deponováním 10x200 μl po 5 s směsí.

Tento experiment byl dále rozvíjen kolem rozmezí 12 ml přídavku ETOH. Byly připraveny polymerní roztoky obdobně jako v předchozím kroku a k jednotlivým částem byly přidávány 10,5 ml ETOH (Obr. 24A), 12 ml ETOH (Obr. 24B) a 13,5 ml ETOH (Obr. 24C). Jednotlivé povrchy se od sebe příliš neliší a na všech je vidět vznikající 3D struktura typická pro vzorky

připravené ze směsi s nevysráženým PS. Z tohoto výsledků plyne, že takto připravený systém rozpouštědel není příliš citlivý s ohledem na drobné výchytky v obsahu špatného rozpouštědla.

4.1.3 Vliv počtu dávek

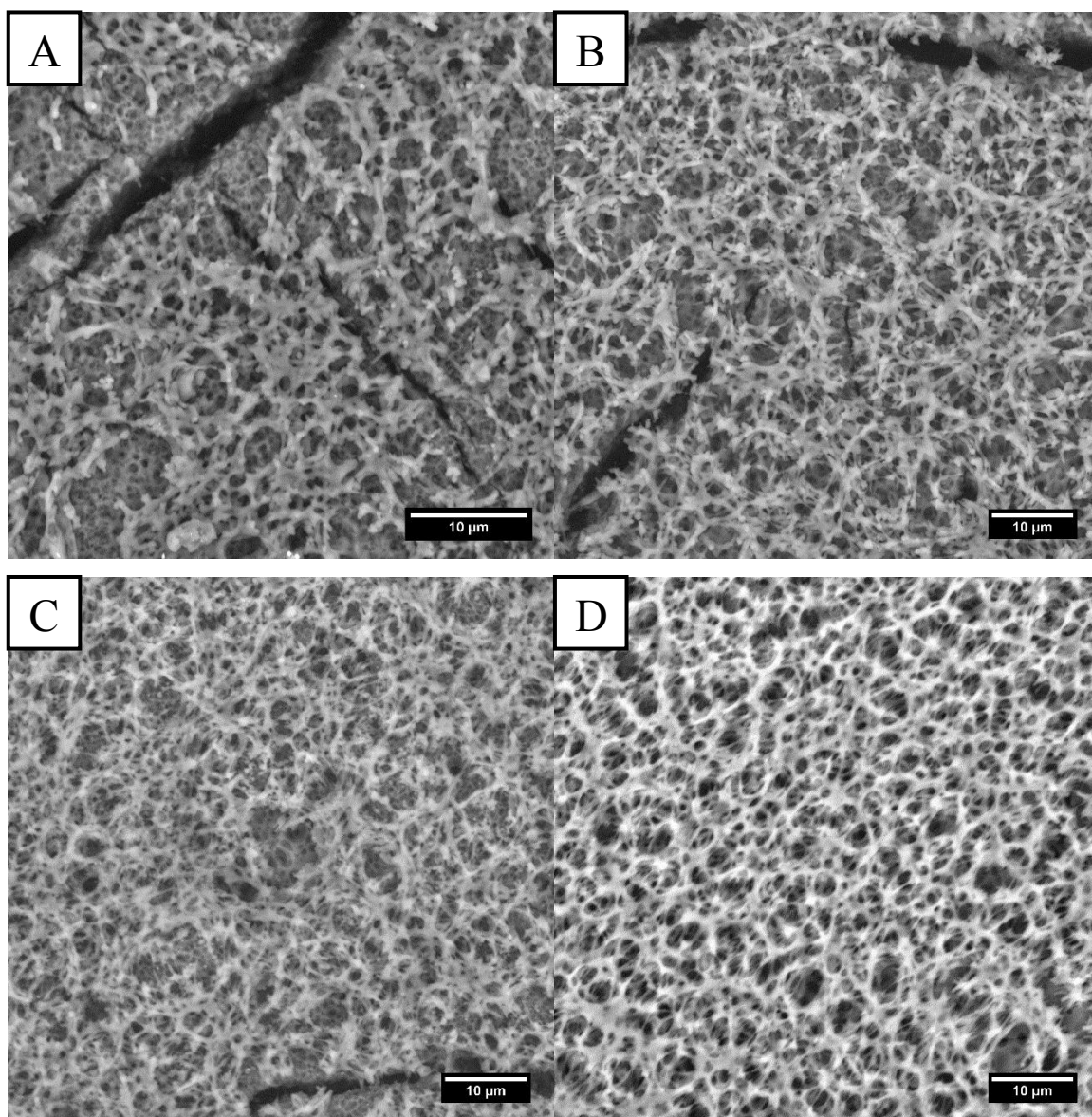


Obr. 25 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním A) 10x200 µl, B) 20x200 µl, C) 30x200 µl po 7 s.

Smyslem tohoto experimentu bylo objasnění vlivu počtu dávek směsi THF, PS a ETOH na výsledný povrch. Dávkováním rozdílného počtu dávek roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH byly připraveny povrchy, které jsou vidět na Obr. 25. Bylo dávkováno 10

(25A), 20 (25B) a 30 (25C) dávek o 200 μl po 7 s. U 20 dávek vznikají výrazně větší póry než u zbylých vzorků. Z tohoto srovnání je patrné, že počet dávek hraje mnohem výraznější úlohu v porovnání s drobnými odchylkami v množství špatného rozpouštědla.

4.1.4 Vliv časové sekvence dávkování směsného roztoku

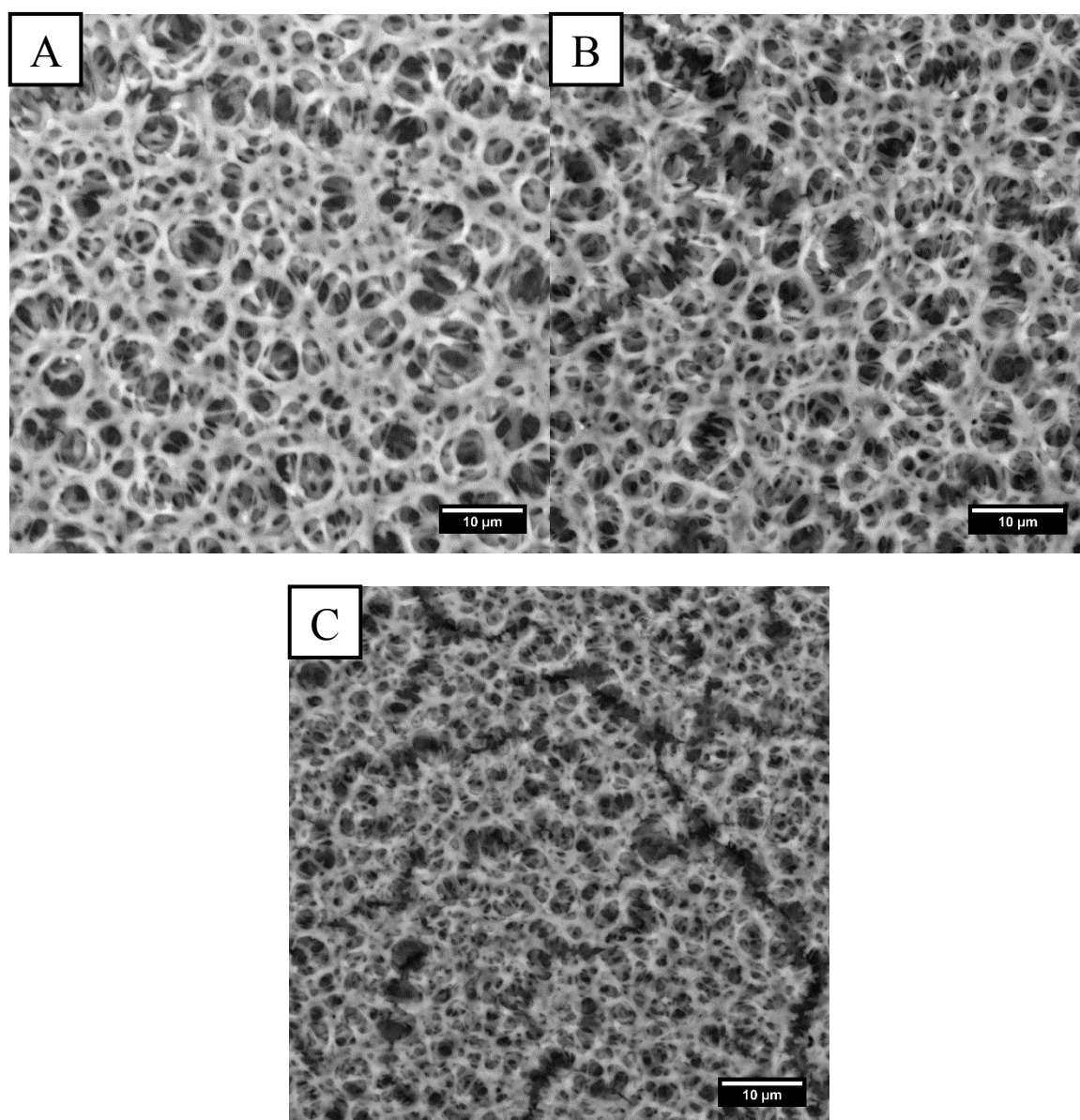


Obr. 26 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním **10x200 μl po A) 2 s, B) 5 s, C) 7 s a D) 10 s.**

V tomto experimentu byly vzorky připraveny dávkováním roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vždy bylo dávkováno 10x200 μl , ale měnil se interval mezi jednotlivými dávkami. Na Obr. 26 jsou vidět povrchy takto připravené. Obr. 26 ukazuje povrch

připravený dávkováním jednotlivých dávek A) po 2 s; B) po 5s; C) po 7; D) po 10 s. U nižších intervalů mezi jednotlivými dávkami dochází k výraznému popraskání povrchu. Nejlepšího výsledku je dosaženo dávkováním po 7 a 10 s, kdy je výsledná 3D nejlépe zformovaná a nedochází k výraznému praskání povrchové vrstvy v důsledku nadměrného botnění a rozpouštění povrchu nosné PS misky.

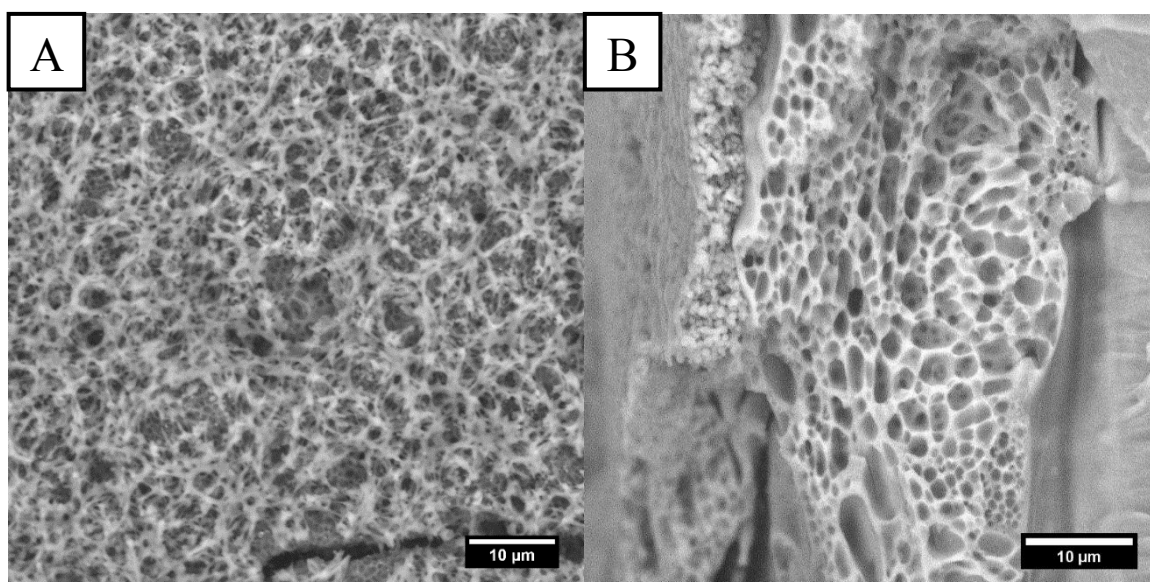
4.1.5 Vliv rychlosti rotace nosného materiálu



Obr. 27 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním $20 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s při rychlostech otáčení A) 1500 ot/min, B) 2200 ot/min, C) 3000 ot/min.

Rychlost rotace modifikovaného vzorku je další proměnnou, kterou je nezbytné vzít v potaz. Bez rotace vzorku by nemohlo docházet k rovnoměrnému rozprostírání modifikační směsi po povrchu vzorku. Mimo to rychlost rotace vzorku podmiňuje počáteční tloušťku vrstvy deponovaného rozpouštědla na povrch modifikovaného substrátu (PS misky). V rámci tohoto experimentu bylo dávkováno 20x200 μl směsi o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH po 7 s při různých rychlostech otáčení. Na Obr 27A je povrch připravený za 1500 ot/min, na 27B za 2200 ot/min a na 27C za 3000 ot/min. Při vyšších otáčkách dochází k tvorbě menších pórů a také k popraskání povrchu. Z tohoto pozorování plyne, že pro přípravu kompaktní 3D porézní vrstvy je lepší volit menší rychlost rotace tak, aby se na povrchu vytvářela silnější vrstva smíšeného roztoku.

4.1.6 Výška připravovaných porézních vrstev

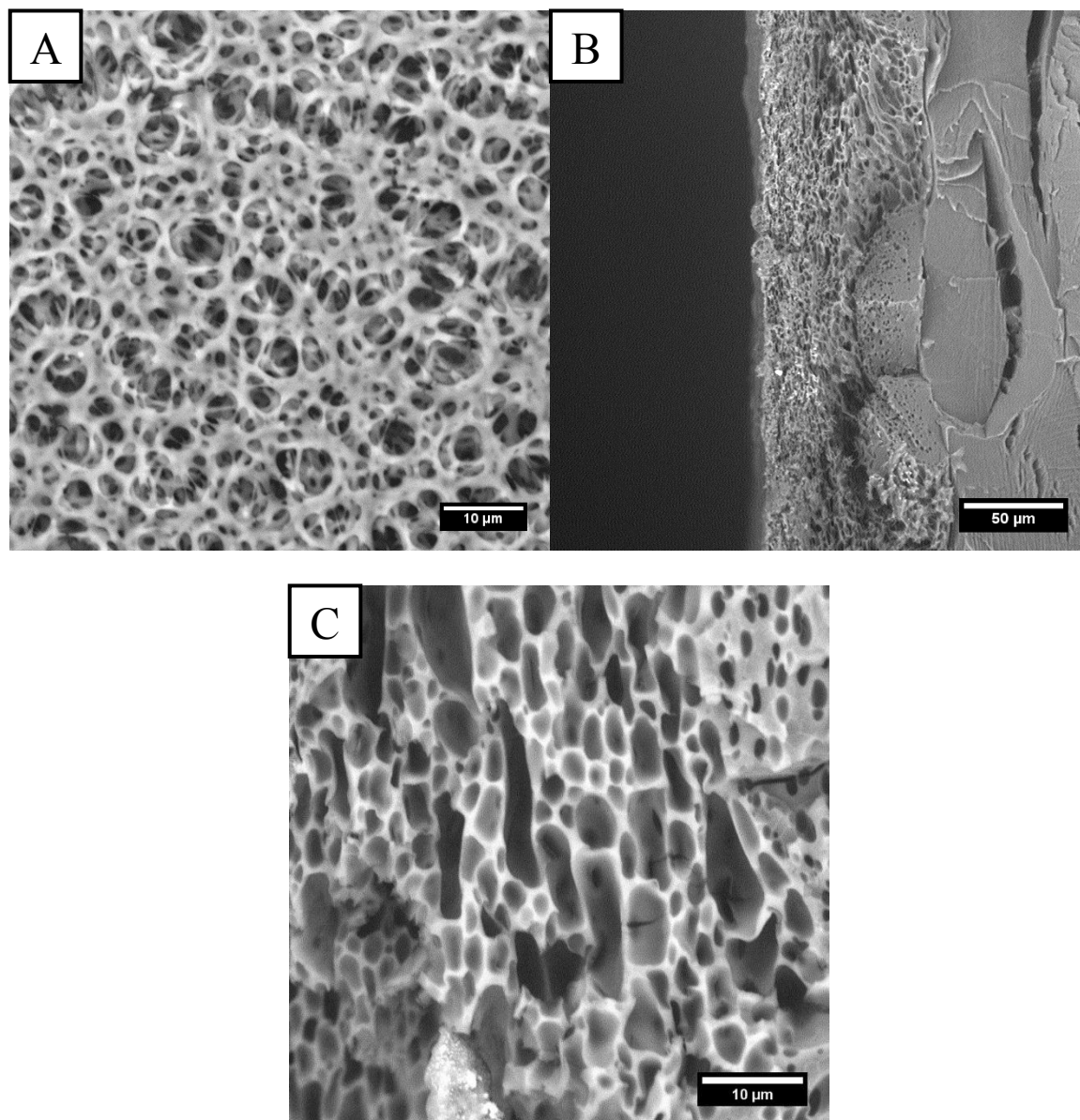


Obr. 28 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním 10x200 μl po 7 s. **A) vznikající povrch, B) pohled na lomovou plochu porézní vrstvou.**

Kromě snímků jednotlivých povrchů byly u některých vzorů pro porovnání měřeny výšky porézních vrstev v lomu. Tím bylo prokázáno, že byly skutečně připraveny 3D porézní vrstvy a nejen porézní povrchy. První takto zobrazený vzorek je vidět na Obr. 28. Jsou zde SEM snímky povrchu (A), s snímek vrstvy v lomu (B). Pro přípravu tohoto vzorku bylo dávkováno 10x200 μl po 7 s. V rámci této podkapitoly byly všechny vzorky připraveny ze

směsi o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Zjištěná výška vrstvy byla v tomto případě $(39 \pm 3) \mu\text{m}$.

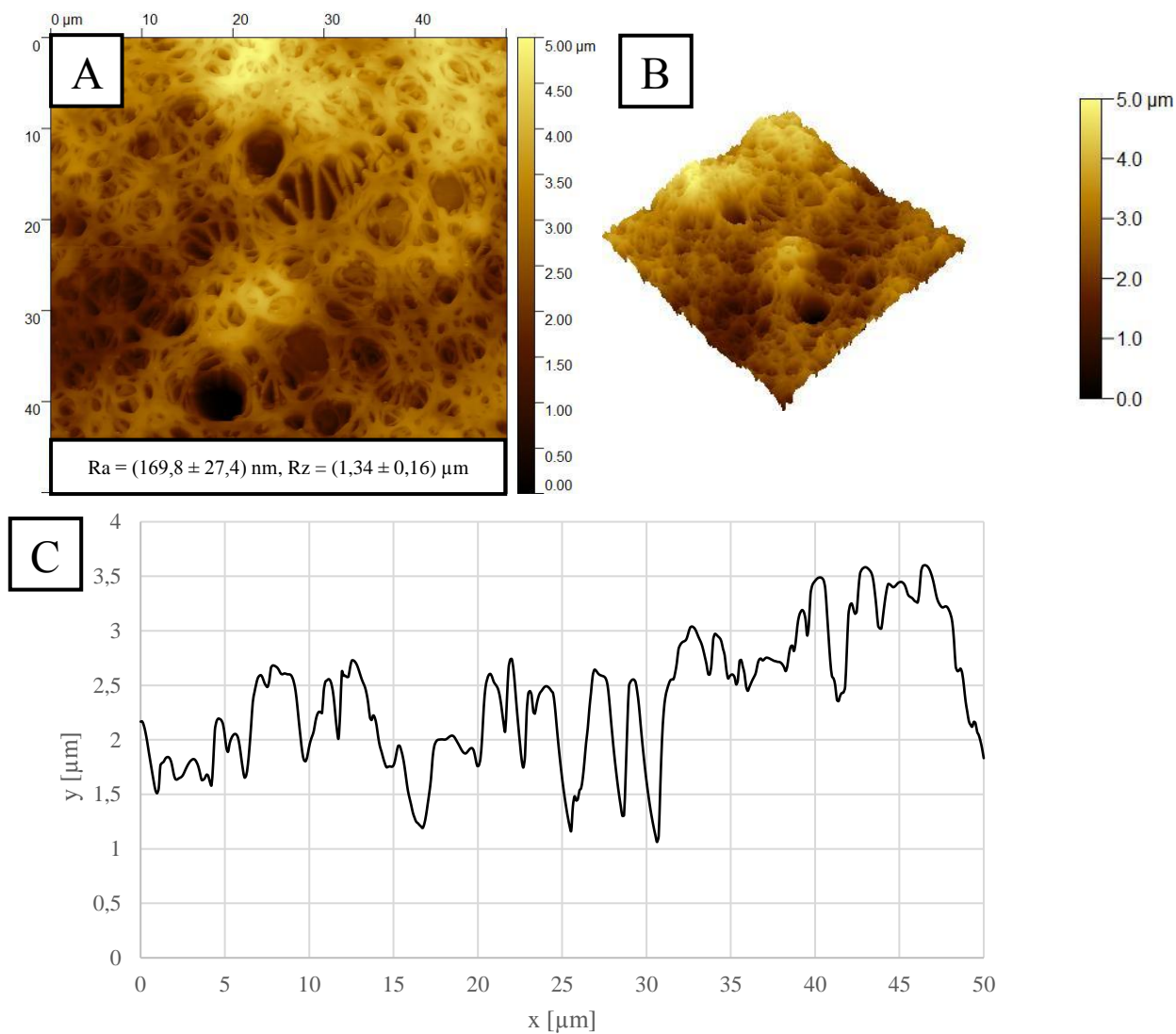
Poznámka: Zobrazené pohledy na lomovou plochu jsou ze středu nosné PS misky. Tyto lomové plochy byly připraveny tak, že lámaná miska byla naříznuta směrem od středu ke kraji tak, aby ve středu zůstalo několik milimetrů neporušených skalpelem.



Obr. 29 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním $20 \times 200 \mu\text{l}$ po 5 s. **A) povrch,** **B) pohled na lomovou plochu,** **C) detail na porézní vrstvu.**

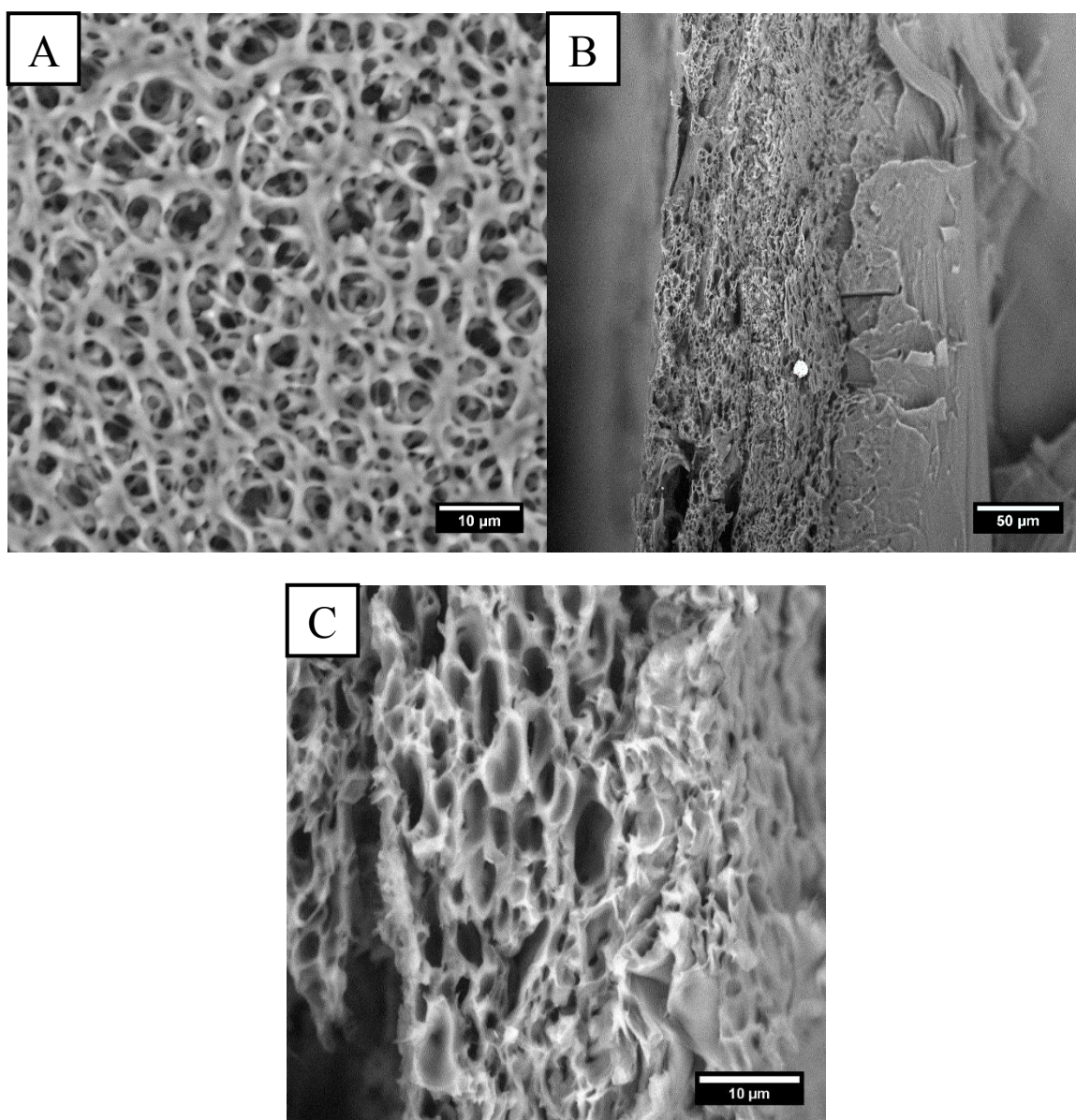
Na Obr. 29 je opět vidět povrch, pohled v lomu a detail na 3D porézní vrstvu, tentokrát pro vzorek připravený deponováním $20 \times 200 \mu\text{l}$ po 5 s. Oproti předchozímu vzorku jsou vznikající

póry a také výška vrstvy větší. V tomto případě výška vrstvy dosahovala $(84 \pm 2) \mu\text{m}$. Výškové změny v povrchové vrstvě tohoto vzorku byly charakterizovány pomocí AFM, viz. Obr. 30. Hloubka povrchových pórů dosahuje $5 \mu\text{m}$. Vyhodnocená průměrná drsnost povrchu je $R_a = (169,8 \pm 27,4) \text{ nm}$ a hodnota $R_z = (1,34 \pm 0,16) \mu\text{m}$.

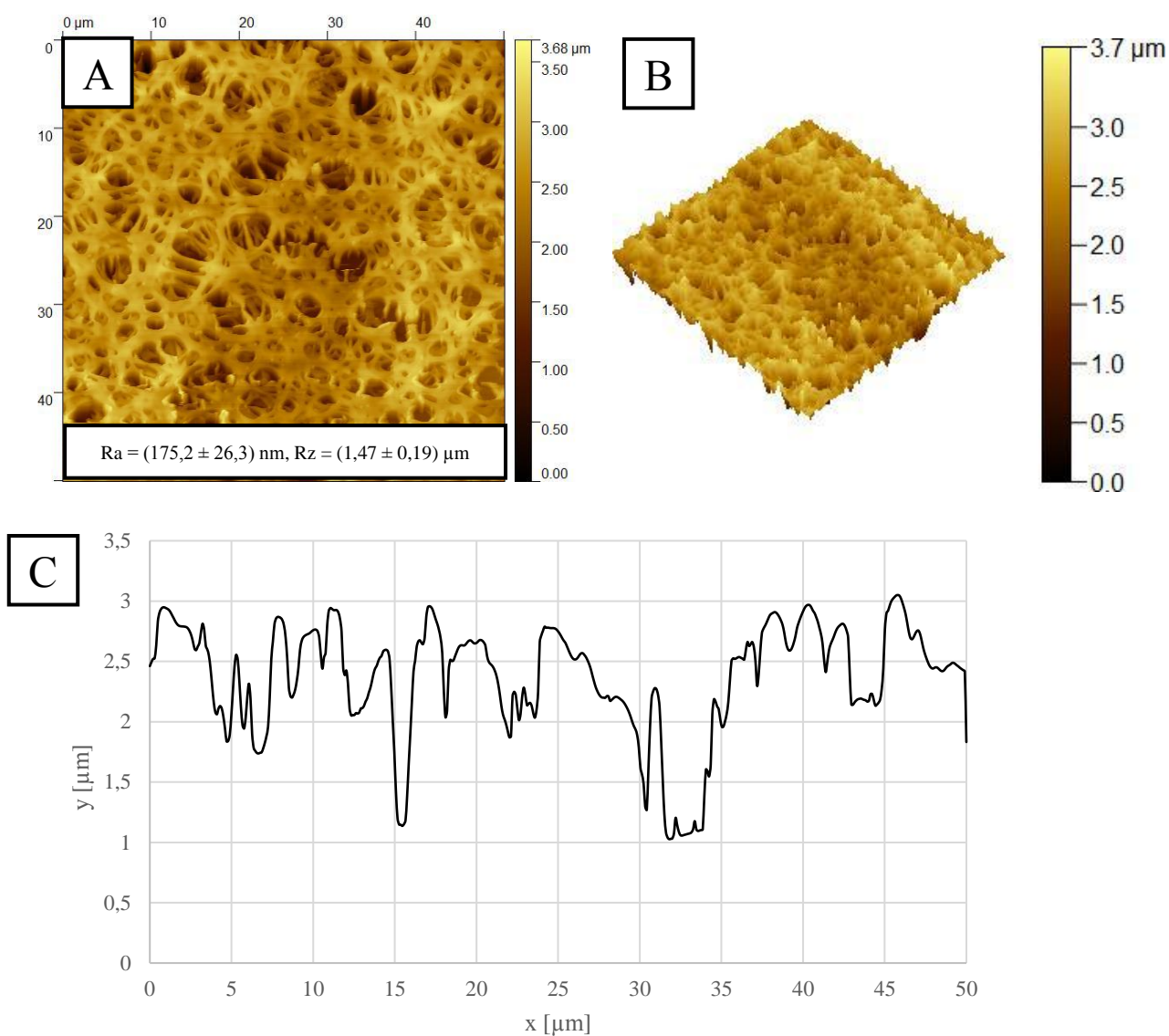


Obr. 30 - AFM snímky porézní povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μl po 5 s**. A) Povrch a vzorku s vyhodnocenými hodnotami drsnosti, B) odpovídající 3D náhled a C) profilový řez středem zobrazeného povrchu.

Další vzorek vznikl deponováním $20 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. Tato změna v časové sekvenci měla za následek další růst porézní vrstvy. Zde se výška vrstvy zvýšila na $(117 \pm 3) \mu\text{m}$. I tento vzorek byl zobrazován na AFM, jak je vidět na Obr. 32. Povrchové póry dosahovaly hloubky $3,7 \mu\text{m}$ a průměrná drsnost $R_a = (175,2 \pm 26,3) \text{ nm}$, hodnota $R_z = (1,47 \pm 0,19) \mu\text{m}$

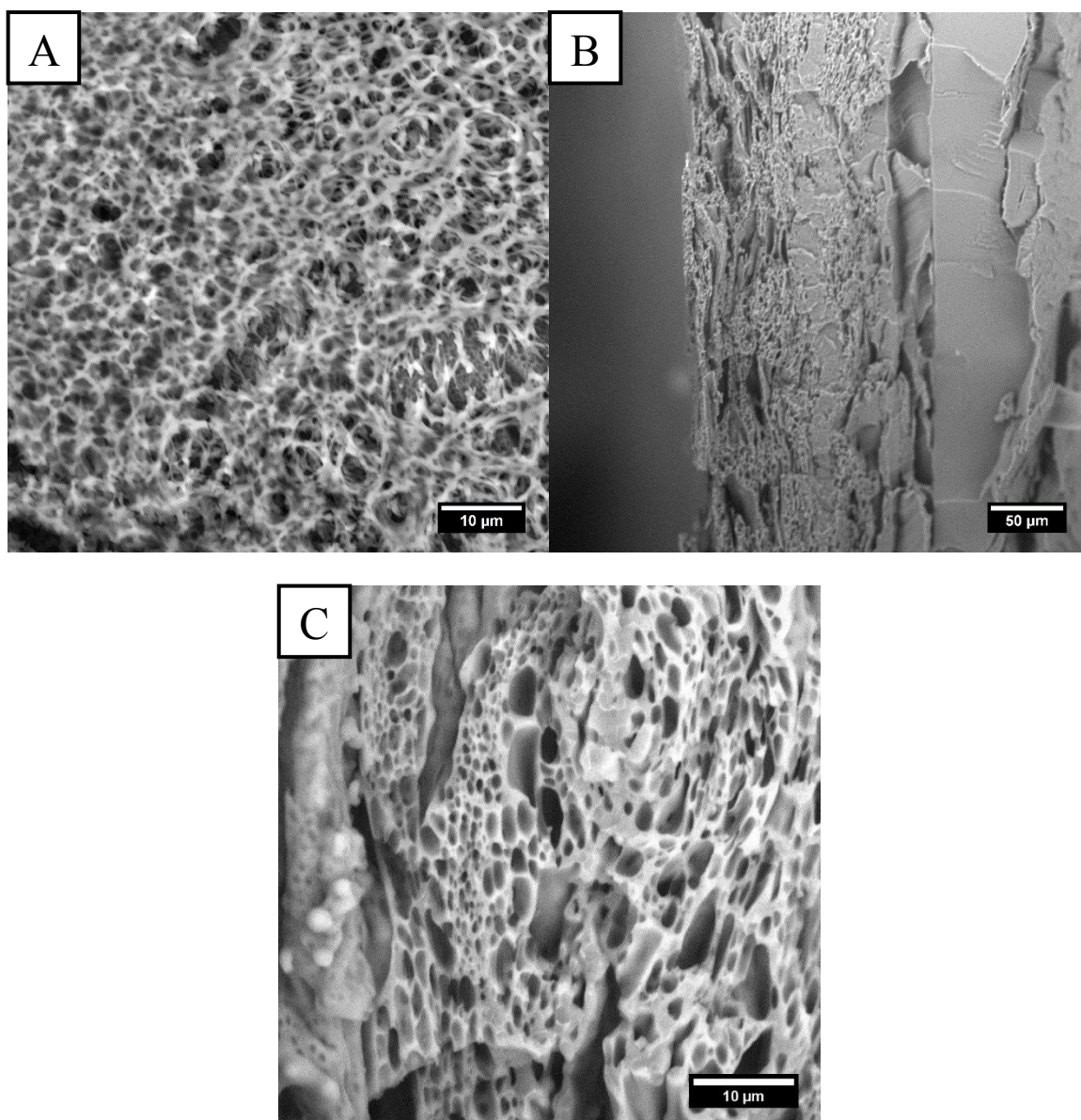


Obr. 31 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním $20 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. **A) povrch,** **B) pohled na lomovou plochu,** **C) detail na porézní vrstvu.**



Obr. 32 AFM snímky porézní povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μl po 7 s**. A) Povrch vzorku s vyhodnocenou drsností, B) odpovídající 3D náhled a C) profilový řez středem zobrazeného povrchu.

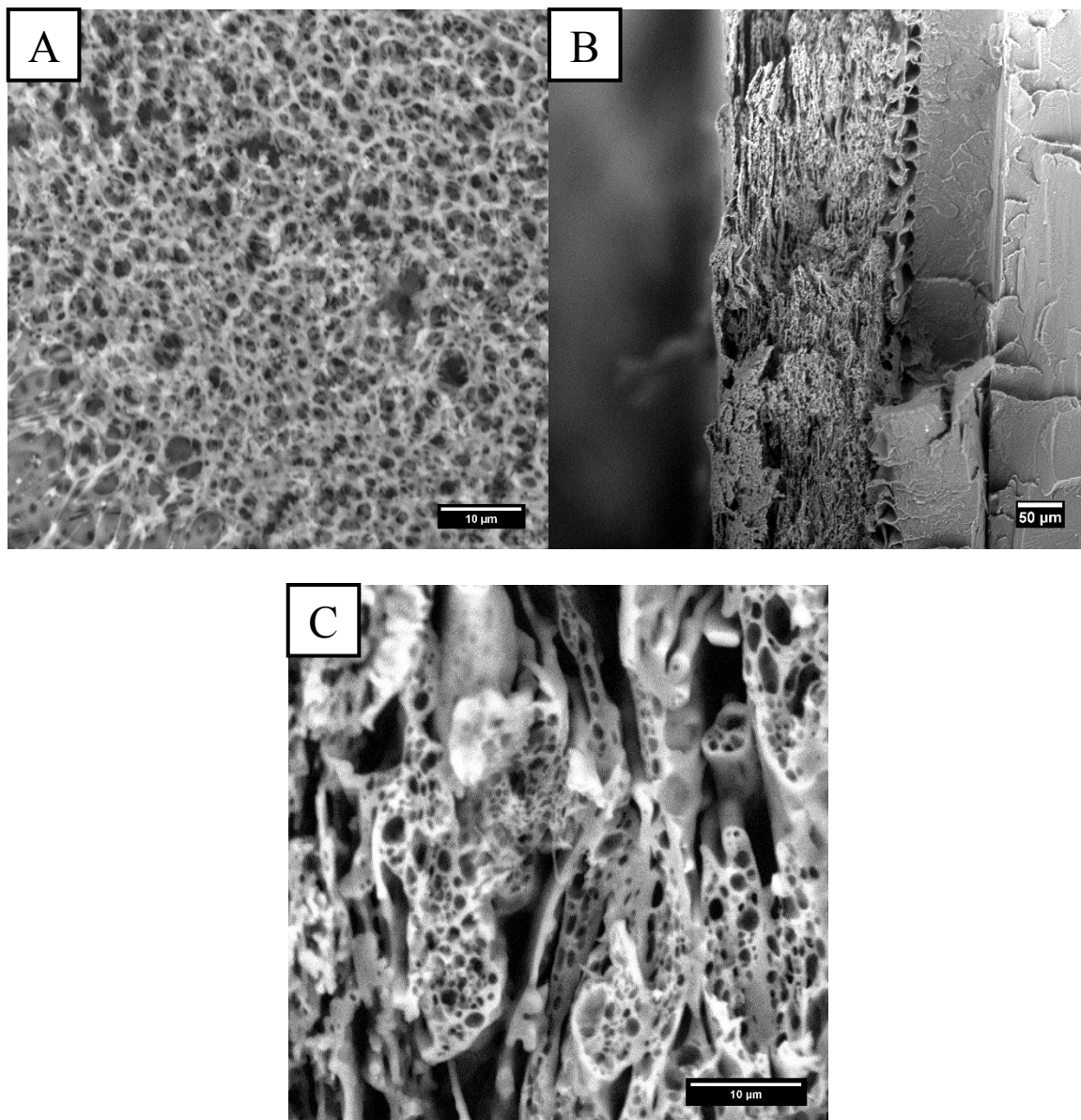
U dalšího vzorku bylo deponován $30 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. I když jsou vznikající póry menší než v předchozím případě, potvrdil se trend, že s rostoucím počtem dávek roste výška vrstvy. Výška vrstvy se zvýšila na $(133 \pm 3) \mu\text{m}$.



Obr. 33 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním $30 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. **A) povrch, B) pohled na lomovou plochu, C) detail na porézní vrstvu.**

Posledním vzorkem této série je vzorek připravený depozicí $40 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. Největších pórů bylo dosaženo deponováním 20ti dávek, avšak čím více použitých dávek, tím byla větší

výška porézní vrstvy. U tohoto posledního vzorku, viz. Obr 34, byla výška vrstvy (181 ± 2) μm .



Obr. 34 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním $40 \times 200 \mu\text{l}$ po 7 s. A) povrch, B) pohled v lomu, C) detail na porézní vrstvu.

Tabulka 1 porovná vliv počtu dávek za jinak neměnných podmínek na změnu tloušťky vznikající porézní vrstvy. Jak bylo naznačeno v předešlém textu s rostoucím množstvím deponovaných dávek roste tloušťka porézní vrstvy.

Tabulka 1 - Vliv počtu deponovaných dávek směsného roztoku na změnu tloušťky porézní vrstvy.

Způsob přípravy	Výška polymerní porézní vrstvy [μm]
10x200 po 7 s	39±3
20x200 po 7 s	(117±3)
30x200 po 7 s	(133±3)
40x200 po 7 s	(181±2)

4.2 Směsi bez špatného rozpouštědla

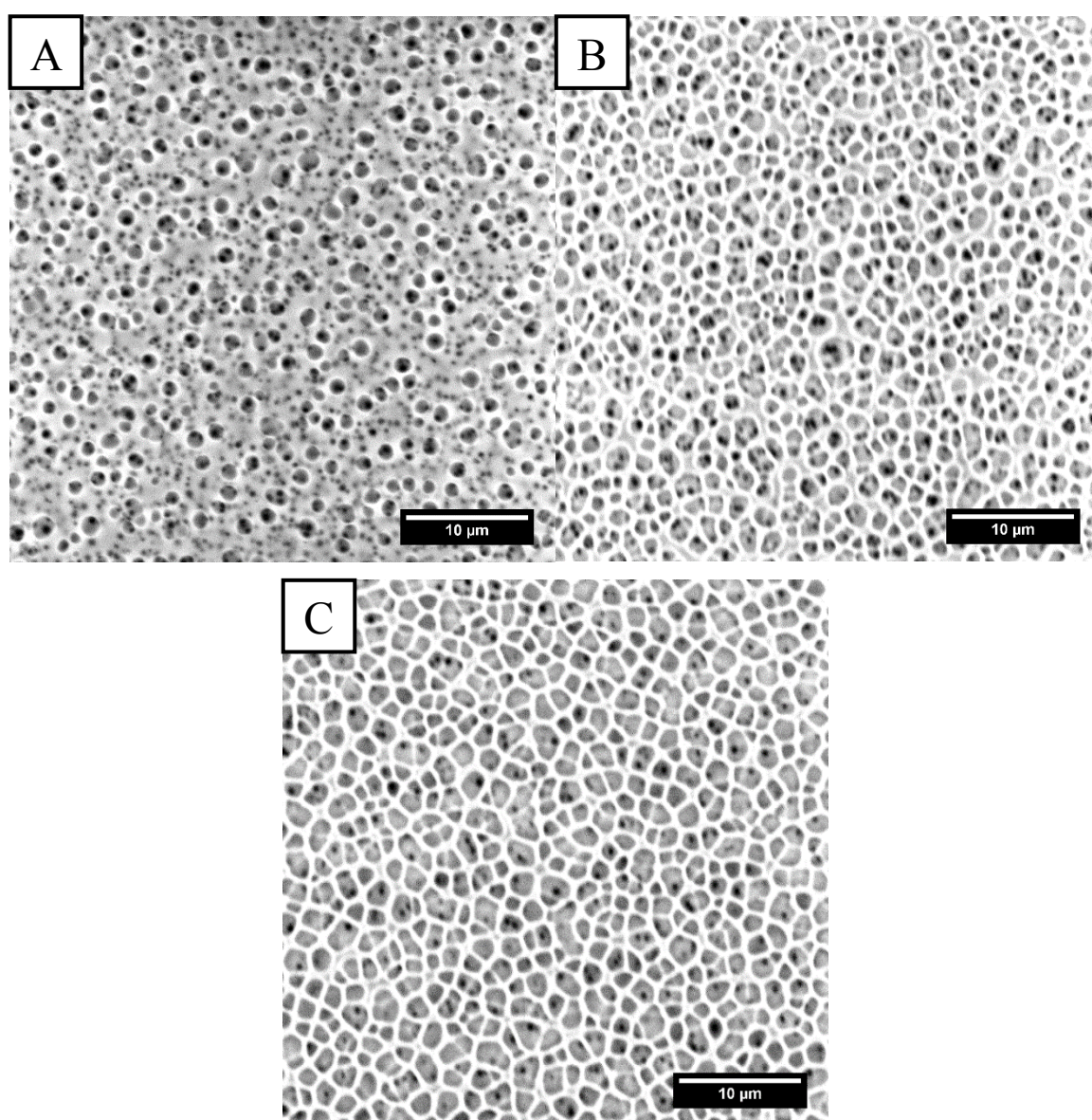
Tyto vzorky byly připraveny rozpuštěním PS v THF. V případě těchto experimentů nebyly roztoky deponovány na PS Petriho misku. Místo toho byla použita skleněná Petriho miska tak, aby bylo možné vznikající samonosné porézní filmy z misky odloupnout. Vzorky byly nechány po přidání poslední dávky polymerního roztoku 2 minuty na TSSC a po řádném odpaření zbytku rozpouštědla a vysušení v sušárně po dobu 1 hodiny na 40 °C bylo možné polymerní filmy ze skleněné misky bez porušení sejmout. Rychlost otáčení byla u všech následujících experimentů 1200 ot/min pokud není uvedeno jinak.

Na tomto místě je nutné poznamenat, že veškeré experimenty spojené s depozicí směsných roztoků byly prováděny při pokojové teplotě 23°C a relativní vlhkosti vzduchu 40%. Tuto skutečnost je nezbytné vzít v potaz, protože níže diskutované struktury vznikají v důsledku kondenzace vodní páry na povrchu syntetického polymeru (PS) při rychlém odpařování dobrého rozpouštědla (povrchová vrstva vzorku se ochlazuje). Z tohoto pohledu je mechanismus tvorby porézní struktury někde mezi literárně popsanou metodou Breath figures³ a metodou časově sekvenované fázové separace¹⁷.

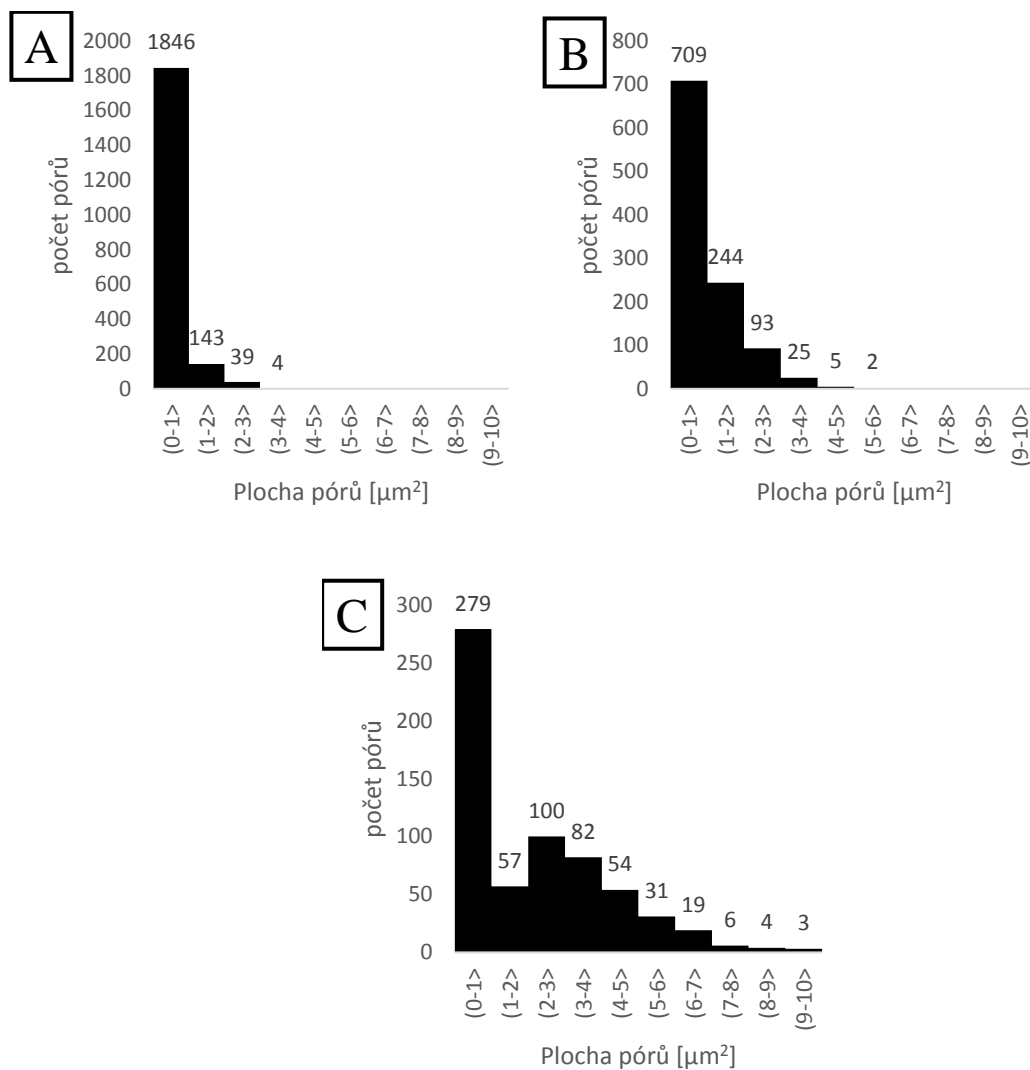
4.2.1 Vliv počtu dávek polymerního roztoku

Tento experiment byl prováděn deponováním směsi 10 ml THF a 2,68 g PS na rotující skleněnou misku. Obr. 35 zobrazuje povrchy připravené 5, 10 a 20 dávkami polymerního roztoku po 200 μl v intervalu 5 s. Velikost pórů se s rostoucím počtem dávek zvětšuje, jak uka-

zuje Obr. 36. Na tomto obrázku jsou uvedeny distribuce velikostí pórů pro povrchy vyobrazené na Obr. 35. U vzorků připravených s větším počtem dávek (10 a 20), Obr. 35B a C, lze pozorovat drobné sekundární póry uvnitř hlavních povrchových pórů. Tyto vzorky byly mimo to zobrazovány pomocí AFM, viz. Obr. 37. Z tohoto obrázku jsou patrné skutečné výškové změny v povrchu vzorků uvedených na Obr. 35. Z analýzy změn povrchové drsnosti vyplynulo, že nejvyšší $R_a = (159,2 \pm 13,2)$ nm, vykazuje vzorek s největšími póry, a to je vzorek připravený pomocí 20 dávek směsného roztoku.

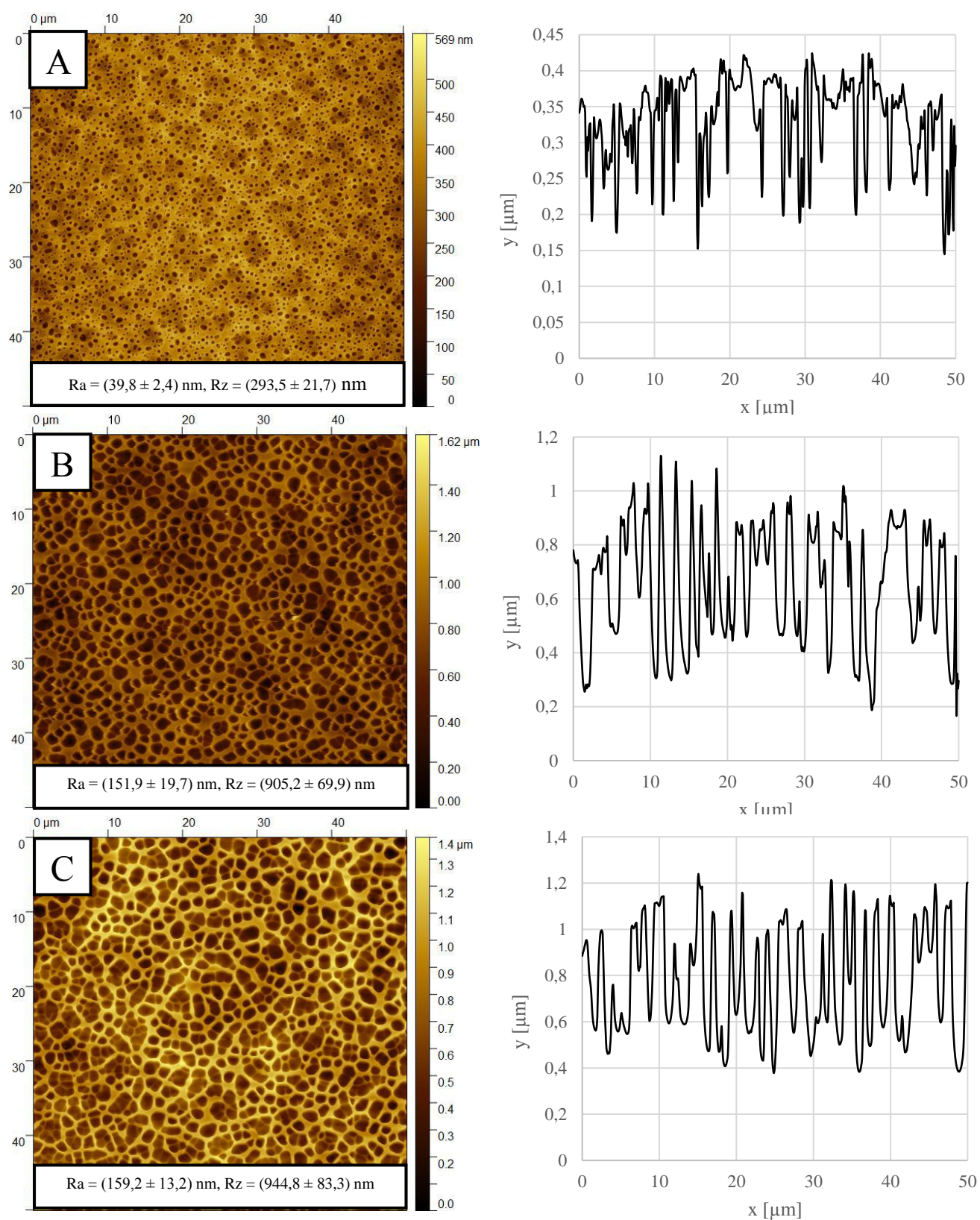


Obr. 35 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorek připraven deponováním. A) 5x200 µl po 5 s, B) 10x200 µl po 5 s, C) 20x200 µl po 5 s.



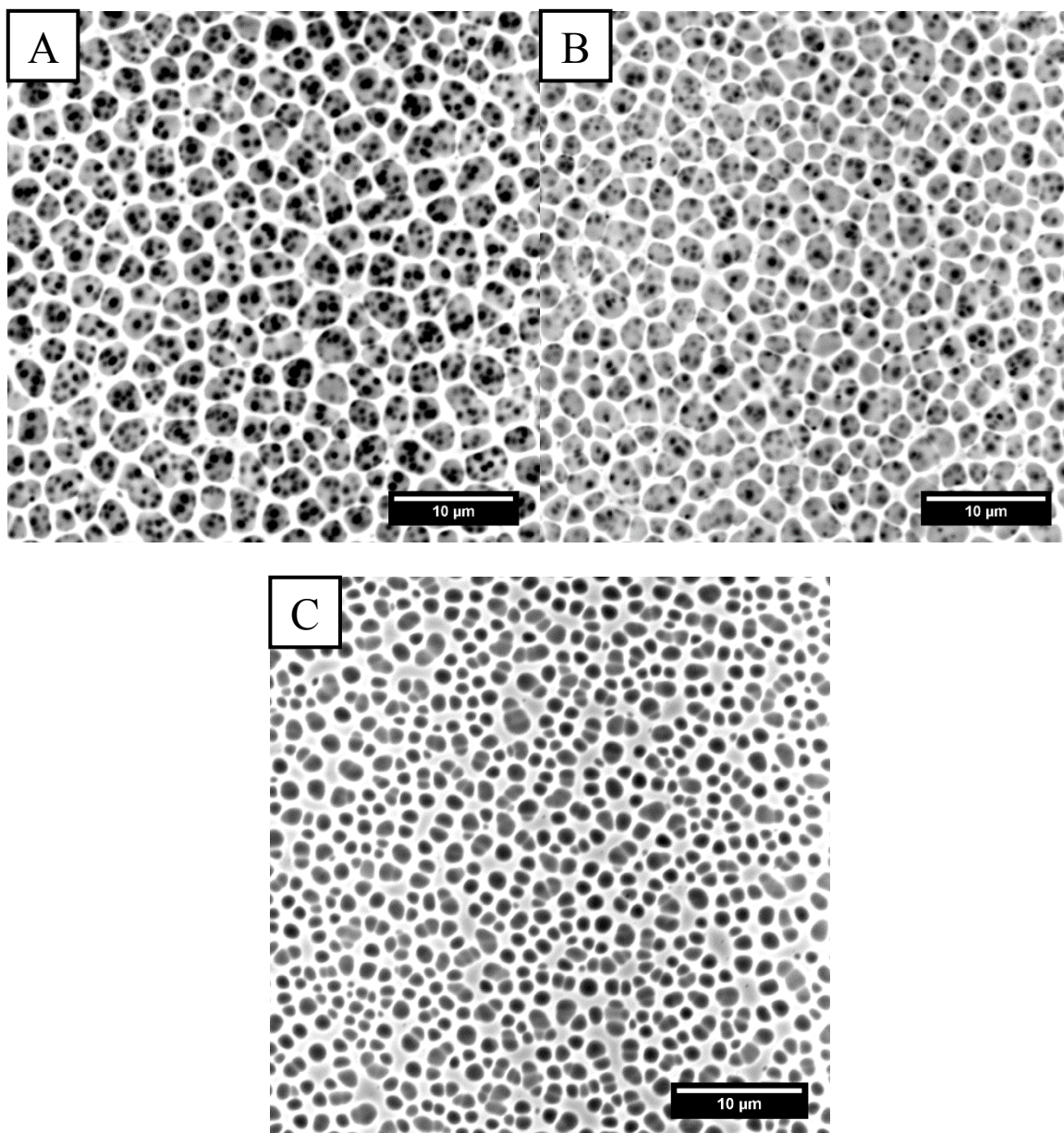
Obr. 36 – Distribuce velikostí pórů u vzorků odpovídajících Obr. 35. **A) 5x200 μl po 5 s, B) 10x200 μl po 5s, C) 20x200 μl po 5s.**

Porovnání výsledků na Obr. 36 potvrzuje pozorování na Obr. 35 a to, že s rostoucím počtem dávek dochází ke zvětšování průměru pórů na úkor jejich počtu. Celkový zaznamenaný počet pórů byl pro Obr. 36 A) 2032; B) 1078; C) 635.



Obr. 37 - AFM snímky povrchu včetně průměrných drsností R_a , maximálních převýšení R_z a profilových řezů ze středu snímané plochy pro vzorky připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorky připraveny deponováním A) 5x200 μl po 5 s, B) 10x200 μl po 5 s a C) 20x200 μl po 5 s.

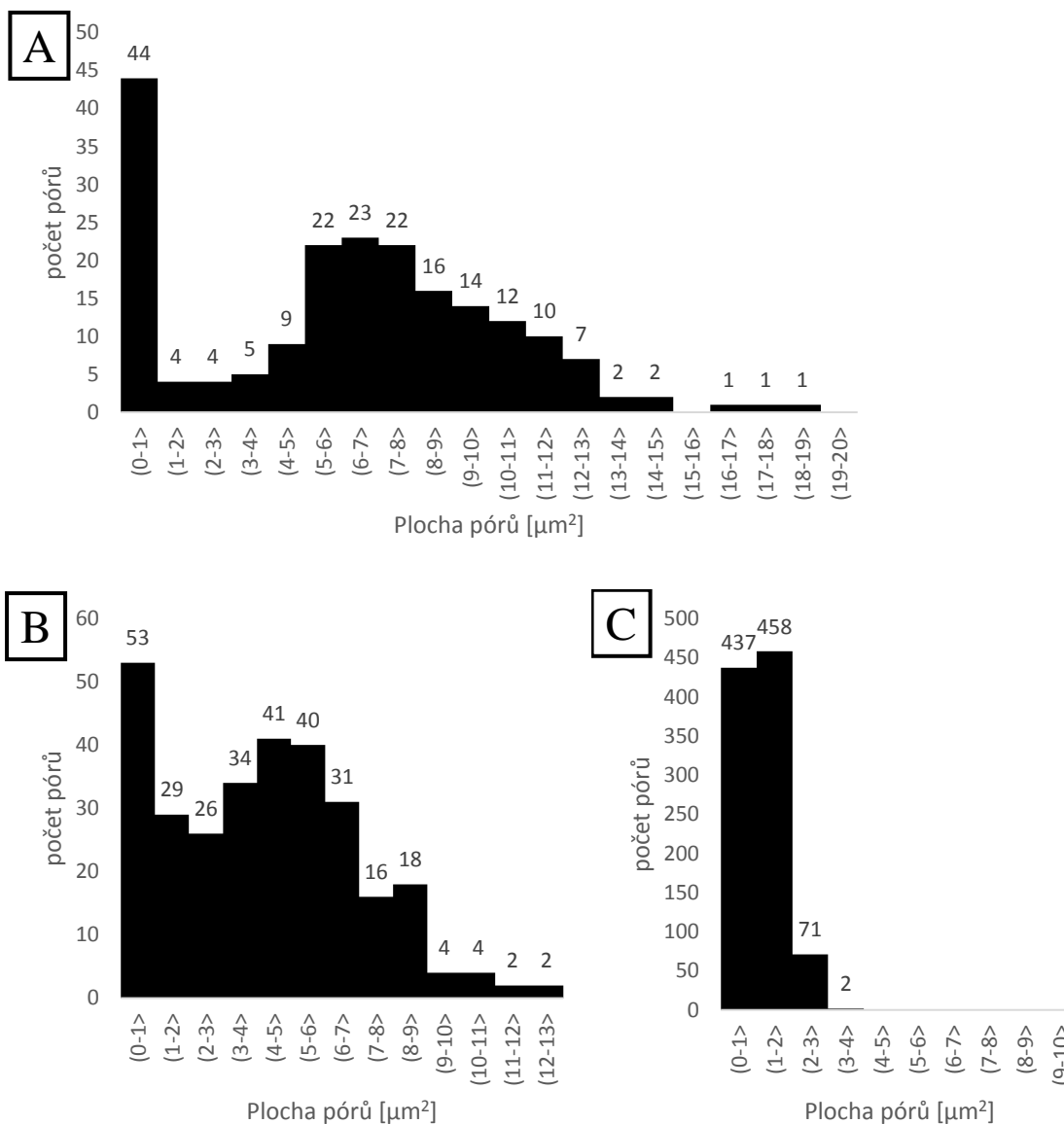
4.2.2 Vliv časové sekvence dávkování polymerního roztoku



Obr. 38 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorek připraven deponováním 10x200 μl po A) 10 s, B) 15 s a C) 25 s.

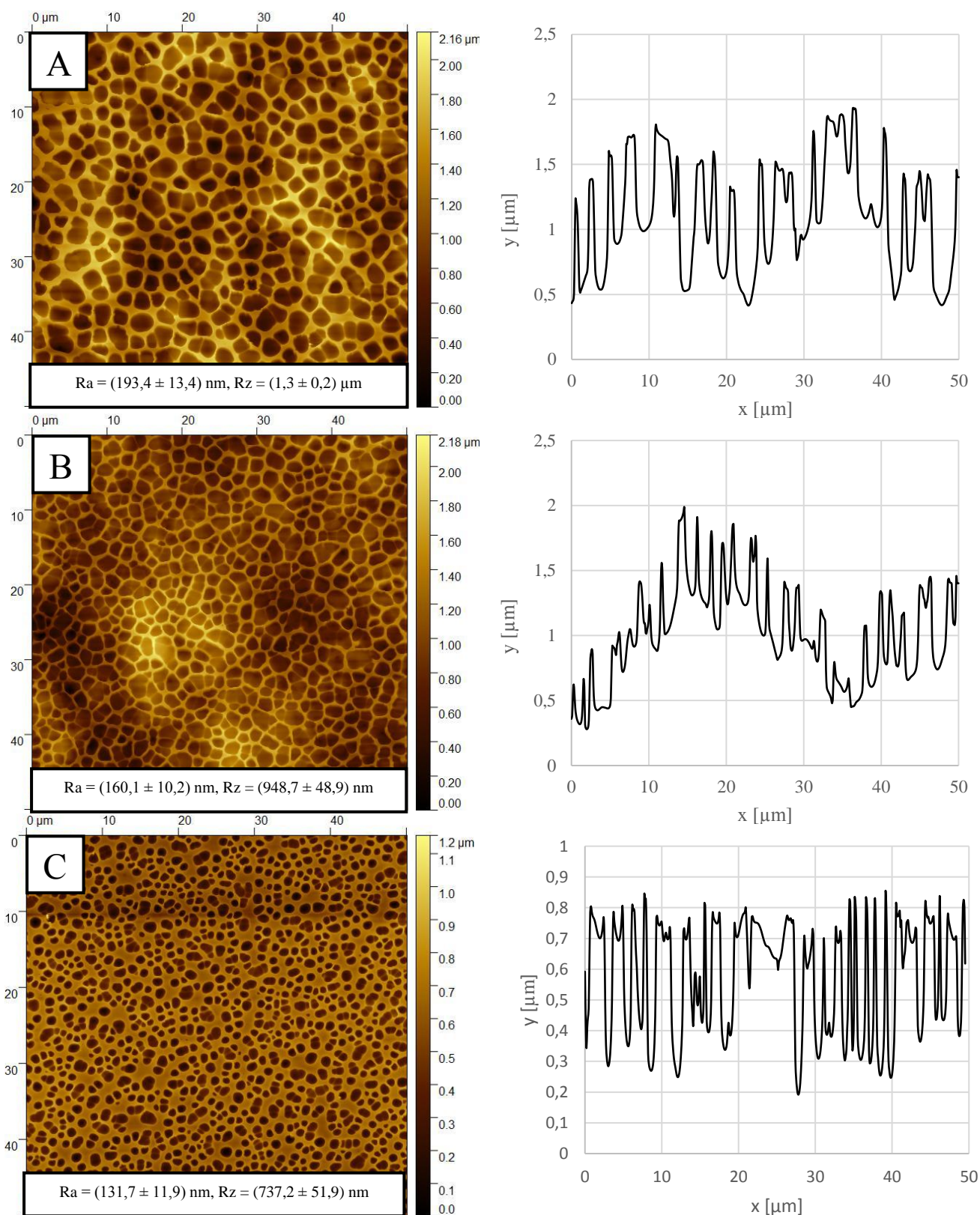
V této části experimentu bylo zkoumáno, jaký vliv na výslednou topografii má časová sekvence depozice jednotlivých dávek polymerního roztoku. Bylo deponováno 10x200 μl po 10, 15 a 25 s. Jak je vidět na Obr. 38, vzorek, u kterého byl interval mezi jednotlivými dávkami 10 s, se vyznačuje největšími póry. S rostoucím intervalem mezi jednotlivými dávkami velikost pórů klesá. Totéž je možné pozorovat na Obr. 39, který zobrazuje distribuci velikostí pórů těchto tří vzorků. U vzorku dávkovaného po 25 s vznikají jen póry s plochou do 4 μm², kdežto u prvních dvou vzorků vzniká i malé množství pórů s plochou větší než 10 μm². Tato

sada vzorků byla rovněž charakterizována pomocí AFM. Výsledky z AFM jsou uvedeny na Obr. 34.



Obr. 39 - Distribuce velikostí pórů u vzorků odpovídajících Obr. 38. Vzorek připraven deponováním $10 \times 200 \mu\text{l}$ po **A) 10 s**, **B) 15 s** a **C) 25 s**.

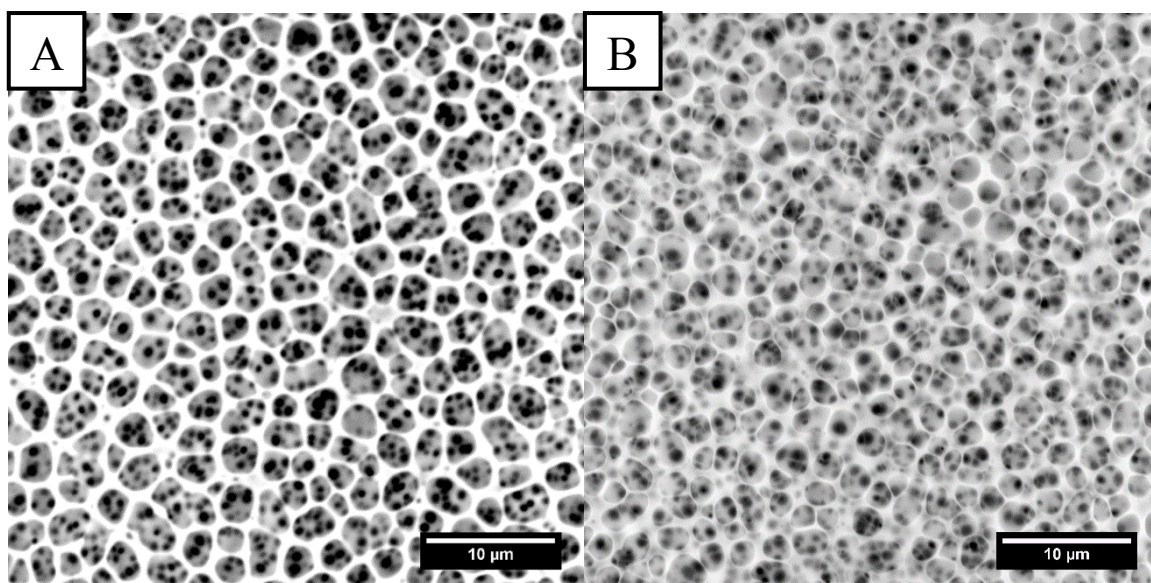
Porovnání výsledků na Obr. 39 potvrzuje pozorování na Obr. 38 a to, že s rostoucí prodlevou mezi deponovanými dávkami dochází ke zmenšování průměru pórů a růstu jejich počtu. Celkový zaznamenaný počet pórů byl pro Obr. 39 A) 199; B) 300; C) 968. Toto pozorování je inverzní k situaci, kterou lze sledovat na Obr. 35 a 36 pro počet opakujících se dávek.



Obr. 40 - AFM snímky povrchu včetně průměrných drsností R_a , maximálních převýšení R_z a profilových řezů ze středu snímané plochy pro vzorky připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorky připraveny deponováním A) 10x200 μl po 10 s, B) 10x200 μl po 15 s a C) 10x200 μl po 25 s.

4.2.3 Vliv velikosti deponované dávky polymerního roztoku

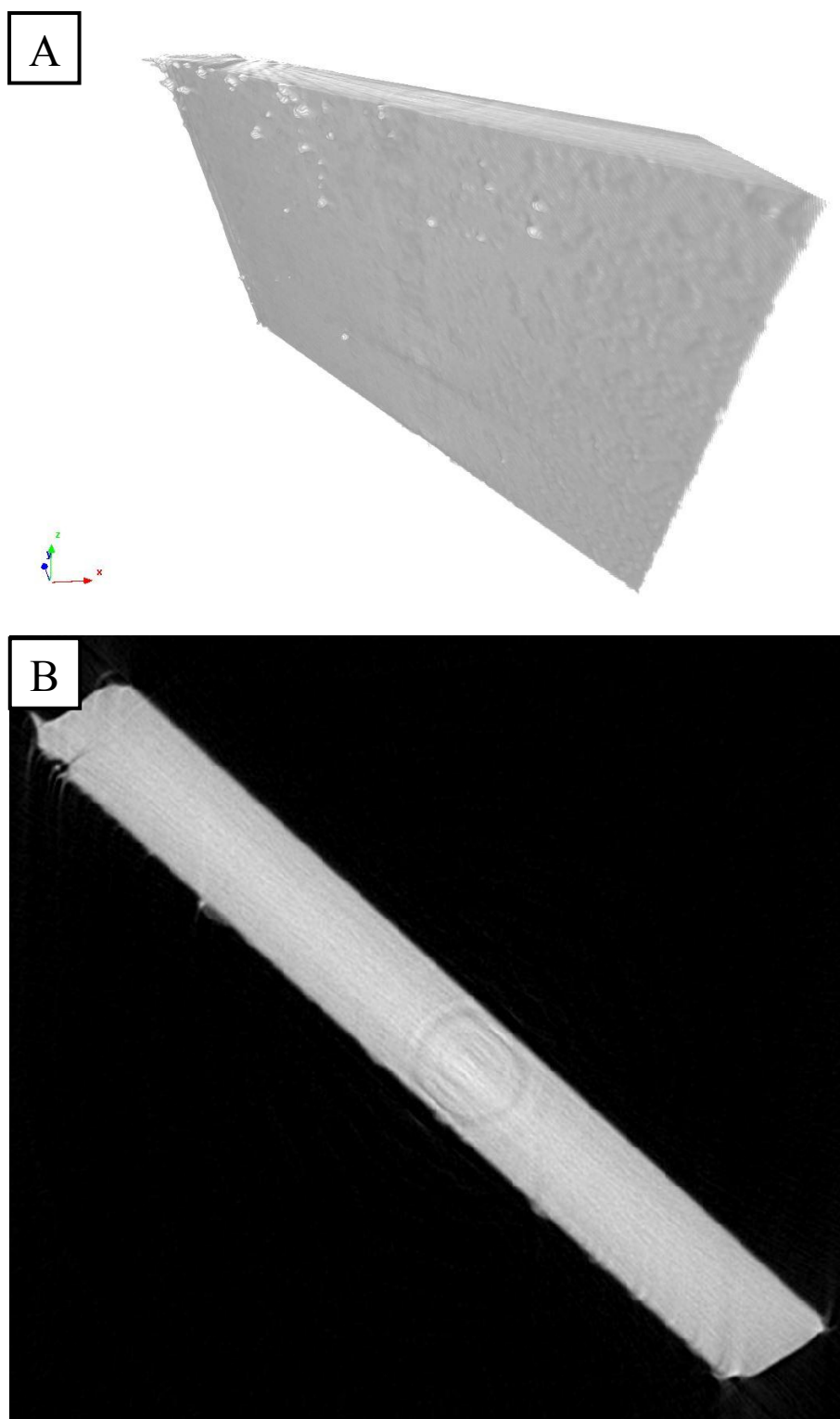
Poslední experiment spočíval v deponování stejného počtu různě velkých dávek. Ze směsi o složení 10 ml THF a 2,68 g PS bylo dávkováno 10x200 a 10x300 μl po 5 s. Jak je vidět na Obr. 41, použití dávky o větším objemu má za následek vznik podobně velkých primárních pórů s daleko menší hloubkou. Z tohoto porovnání plyne senzitivita tohoto přístupu tvorby povrchových pórů na tloušťku vrstvy kapaliny, která vzniká na rotujícím povrchu bezprostředně po vytlačení polymerního roztoku z dávkovacího zařízení.



Obr. 41 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorok připraven deponováním A) 10x200 μl po 5 s a B) 10x300 μl po 5 s.

4.3 Charakterizace porézních struktur pomocí rentgenové tomografie

Dle zadání diplomové práce byly připravené porézní povrchy vyznačující se největší velikostí pórů charakterizovány pomocí dostupného rentgenového tomografu SkyScan 1074. Z prvotních měření vyplynulo, že póry o průměru okolo 20 μm není možné pomocí tohoto dostupného zařízení identifikovat, viz. Obr. 42. Tato skutečnost není ničím překvapující s ohledem na fakt, že dostupné zařízení dosahuje nejlepšího rozlišení na voxel (prostorový pixel) v řádech 10 x 10 x 10 μm . Z toho plyne, že by bylo potřeba připravit porézní systémy o větším průměru a hloubce, aby byla možná jejich detekce a interpretace. Větší, hlubší póry se v rámci experimentů provedených v této diplomové práci nepodařilo připravit.



Obr. 42 – snímky povrchu s největšími póry zobrazeného pomocí dostupného rentgenového tomografu SkyScan 1074. A) 3D náhled na povrch, je vidět, že povrch je mírně zvrásněný. B) 2D řez, ze kterého nelze identifikovat porézní strukturu.

ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na přípravu a charakterizaci porézních polymerních materiálů metodou fázové separace. Tyto povrchy byly připravovány metodou podobnou Breath figures a časově sekvenované fázové separaci vyvolané působením směsi dobrého a špatného rozpouštědla. V teoretické části byly představeny porézní materiály jako takové, bylo popsáno několik způsobů, jak je dělit a dále byly podrobněji popsány metody, jakými je lze připravit. Prostor byl také věnován tvorbě 3D porézních struktur, které nabývají na významu a je proto žádoucí hledat způsoby, jak je připravit jednoduchým a levným způsobem.

V rámci experimentální části práce byly připravovány porézní vrstvy na polystyrenu, a to dvěma metodami. První byly vzorky připravené ze směsi se špatným rozpouštědlem. Směs obsahovala THF jako dobré a ETOH jako špatné rozpouštědlo, ve směsi byl také rozpuštěn PS a směs byla dávkována na povrch PS Petriho misky. Po počátečních experimentech, jejichž cílem bylo zjistit vhodný poměr všech složek ve směsi, následoval pokus zkoumající vliv počtu deponovaných dávek. Velikost pórů neroste úměrně s počtem dávek směsného rozpouštědla a největší póry v rámci tohoto experimentu byly připraveny depozicí 20 dávek. Další proměnnou mající zásadní vliv na vznikající struktury je vliv časové sekvence depozice modifikačního roztoku. U vzorků, kde byly jednotlivé dávky deponovány s menšími časovými intervaly dochází k praskání povrchu. K praskání taktéž dochází při deponování za vyšších rychlostí rotace použitého TSSC zařízení. Touto metodou se podařilo připravit nejen porézní polymerní povrchy, nýbrž objemově porézní vrstvy. Tyto vrstvy dosahovaly výšek v řádech stovek mikrometrů a jejich šířka se zvětšovala s rostoucím počtem dávek a rostoucím časovým intervalem mezi jednotlivými dávkami.

Druhou metodou přípravy vzorků bylo použití směsi bez špatného rozpouštědla a její dávkování na skleněnou Petriho misku. Póry zde byly tvořeny kapkami kondenzující vody, jak je popsáno pro metodu Breath figures. Vznikaly porézní polymerní filmy, které bylo možné po řádném vysušení z misky bez poškození sejmut. Zkoumán byl nejprve vliv počtu dávek. Zde s rostoucím počtem dávek rostla velikost pórů a u vyšších počtů dávek lze pozorovat vznik sekundárních pórů v primárních povrchových pórech. Prodloužení intervalů u vzorků připravených touto metodou má za následek zmenšování připravovaných pórů. Opět je možné pozorovat sekundární póry naznačující složitější 3D porézní strukturu. Mimo to bylo zjištěno, že nezanedbatelnou úlohu hraje výška vrstvy deponovaného roztoku vznikající po jeho vytlačení z dávkovacího zařízení.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Emanuele Ostuni †, Christopher S. Chen ‡,§, Donald E. Ingber ‡ and, George M. Whitesides* †. Selective Deposition of Proteins and Cells in Arrays of Microwells. 2001. doi:10.1021/LA001372O
2. Masaru Yoshida *,†, Masaharu Asano †, Agneza Safranj †, et al. Novel Thin Film with Cylindrical Nanopores That Open and Close Depending on Temperature: First Successful Synthesis. 1996. doi:10.1021/MA961194Z
3. Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M, Rodríguez-Hernández J. Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach. *Prog Polym Sci.* 2014;39(3):510-554. doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.08.006
4. Li C, Hong G, Yu H, Qi L. Facile Fabrication of Honeycomb-Patterned Thin Films of Amorphous Calcium Carbonate and Mosaic Calcite. *Chem Mater.* 2010;22(10):3206-3211. doi:10.1021/cm100363a
5. Pietsch T, Gindy N, Fahmi A. Nano- and micro-sized honeycomb patterns through hierarchical self-assembly of metal-loaded diblock copolymer vesicles. *Soft Matter.* 2009;5(11):2188-2197. doi:10.1039/B814061H
6. Luo R-L, Young T-H, Sun Y-M. Structure formation and characterization of EVAL membranes with cosolvent of isopropanol and water. *Polymer (Guildf).* 2003;44(1):157-166. doi:10.1016/S0032-3861(02)00712-7
7. Zhang Y, Ding H, Wei S, Liu S, Wang Y, Xiao F-S. Hierarchical macroporous epoxy resin templated from single semi-fluorinated surfactant. *J Porous Mater.* 2010;17(6):693-698. doi:10.1007/s10934-009-9340-1
8. Behl M, Seekamp J, Zankovych S, Sotomayor Torres CM, Zentel R, Ahopelto J. Towards Plastic Electronics: Patterning Semiconducting Polymers by Nanoimprint Lithography. *Adv Mater.* 2002;14(8):588. doi:10.1002/1521-4095(20020418)14:8<588::AID-ADMA588>3.0.CO;2-K
9. Wrzecionko E, Minařík A, Smolka P, et al. Variations of Polymer Porous Surface Structures via the Time-Sequenced Dosing of Mixed Solvents. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(7):6472-6481. doi:10.1021/acsami.6b15774

10. Everm DH, Butterworths L. *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY DIVISION OF PHYSICAL CHEMISTRY MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY FOR PHYSICO-CHEMICAL QUANTITIES AND UNITS APPENDIX II Chairman, Commission on Colloid and Surface Chemistry*. <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1972/pdf/3104x0577.pdf>. Accessed May 8, 2019.
11. Dasgupta D, Nandi AK. Multiporous polymeric materials from thermoreversible poly(vinylidene fluoride) gels. *Macromolecules*. 2005;38(15):6504-6512. doi:10.1021/ma050601g
12. Zdravkov BD, Čermák JJ, Šefara M, Janků J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Cent Eur J Chem*. 2007;5(2):385-395. doi:10.2478/s11532-007-0017-9
13. Bai H, Du C, Zhang A, Li L. Breath figure arrays: Unconventional fabrications, functionalizations, and applications. *Angew Chemie - Int Ed*. 2013;52(47):12240-12255. doi:10.1002/anie.201303594
14. Ding J, Zhang A, Bai H, Li L, Li J, Ma Z. Breath figure in non-aqueous vapor. *Soft Matter*. 2013;9(2):506-514. doi:10.1039/C2SM27093E
15. Flemming RG, Murphy CJ, Abrams GA, Goodman SL, Nealey PF. Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior. *Biomaterials*. 1999;20(6):573-588. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10213360>. Accessed May 17, 2019.
16. Martínez-Campos E, Elzein T, Bejjani A, et al. Toward Cell Selective Surfaces: Cell Adhesion and Proliferation on Breath Figures with Antifouling Surface Chemistry. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(10):6344-6353. doi:10.1021/acsami.5b12832
17. Wrzecionko E, Minař A, Smolka P, et al. 6472–6481 Downloaded via TOMAS BATA UNIV IN ZLIN on November 30. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9:24. doi:10.1021/acsami.6b15774
18. Tokarev I, Minko S. Stimuli-Responsive Porous Hydrogels at Interfaces for Molecular Filtration, Separation, Controlled Release, and Gating in Capsules and Membranes. *Adv Mater*. 2010;22(31):3446-3462. doi:10.1002/adma.201000165

19. Bernards DA, Desai TA. Nanoscale porosity in polymer films: fabrication and therapeutic applications. *Soft Matter*. 2010;6(8):1621. doi:10.1039/b922303g
20. Bang J, Jeong U, Ryu DY, Russell TP, Hawker CJ. Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns. *Adv Mater*. 2009;21(47):4769-4792. doi:10.1002/adma.200803302
21. Hiller J, Mendelsohn JD, Rubner MF. Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nat Mater*. 2002;1(1):59-63. doi:10.1038/nmat719
22. Tokarev I, Gopishetty V, Minko S. Highly Porous 3D Fibrous Nanostructured Biopolymer Films w1. Tokarev I, Gopishetty V, Minko S. Highly Porous 3D Fibrous Nanostructured Biopolymer Films with Stimuli-Responsive Porosity via Phase Separation in Polymer Blend. *ACS Appl Mater Interfaces*. 20. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(23):12463-12469. doi:10.1021/am5076327
23. Syurik J, Jacucci G, Onelli OD, Hölscher H, Vignolini S. Bio-inspired Highly Scattering Networks via Polymer Phase Separation. *Adv Funct Mater*. 2018;28(24):1706901. doi:10.1002/adfm.201706901
24. Hollister SJ. Porous scaffold design for tissue engineering. *Nat Mater*. 2005;4(7):518-524. doi:10.1038/nmat1421
25. Tanaka M, Takebayashi M, Shimomura M. Fabrication of ordered arrays of biodegradable polymer pincushions using self-organized honeycomb-patterned films. *Macromol Symp*. 2009;279(1):175-182. doi:10.1002/masy.200950527
26. Pampaloni F, Reynaud EG, Stelzer EHK. The third dimension bridges the gap between cell culture and live tissue. *Nat Rev Mol Cell Biol*. 2007;8(10):839-845. doi:10.1038/nrm2236
27. DeRosa ME, Hong Y, Faris RA, Rao H. Microtextured polystyrene surfaces for three-dimensional cell culture made by a simple solvent treatment method. *J Appl Polym Sci*. 2014;131(14):n/a-n/a. doi:10.1002/app.40181
28. Lee J, Cuddihy MJ, Kotov NA. Three-Dimensional Cell Culture Matrices: State of the Art. *Tissue Eng Part B Rev*. 2008;14(1):61-86. doi:10.1089/teb.2007.0150
29. Borowiec J, Hampl J, Gebinoga M, et al. Thermoforming techniques for

- manufacturing porous scaffolds for application in 3D cell cultivation. *Mater Sci Eng C*. 2015;49:509-516. doi:10.1016/J.MSEC.2015.01.002
30. Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Adv Mater*. 2000;12(10):693-713. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<693::AID-ADMA693>3.0.CO;2-J
31. Davis ME. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*. 2002;417(6891):813-821. doi:10.1038/nature00785
32. Yin R, Wang K, Lu Y, Nie J. Macroporous Crosslinked Polymers with Controlled Structure Fabricated via Low Temperature Phase-Separation Photopolymerization. *Macromol Mater Eng*. 2015;300(3):291-298. doi:10.1002/mame.201400340
33. Zhang Z, Burton S, Williams S, Thwaites E, Lyddiatt A. Design and assembly of solid-phases for the effective recovery of nanoparticulate bioproducts in fluidised bed contactors. *Bioseparation*. 2001;10(1/3):113-132. doi:10.1023/A:1012013404483
34. Yabu H, Takebayashi M, Tanaka M, Shimomura M. Superhydrophobic and Lipophobic Properties of Self-Organized Honeycomb and Pincushion Structures. *Langmuir*. 2005;21(8):3235-3237. doi:10.1021/la050013w
35. Connal LA, Qiao GG. Honeycomb coated particles: porous doughnuts, golf balls and hollow porous pockets. doi:10.1039/b700597k
36. Connal LA, Gurr PA, Qiao GG, Solomon DH. From well defined star-microgels to highly ordered honeycomb films. *J Mater Chem*. 2005;15(12):1286-1292. doi:10.1039/b414421j
37. Bai W, Xu Y, Tong Z, Lin J. Variable self-assembled micronanostructures of bis(8-hydroxyquinolato)-urushiolato Aluminum (III) by the reverse breath figure method. *Optoelectron Adv Mater Rapid Commun*. 2011;5(1):22-24.
38. Xiong X, Zou W, Yu Z, et al. Microsphere Pattern Prepared by a "Reverse" Breath Figure Method. *Macromolecules*. 2009;42(23):9351-9356. doi:10.1021/ma9018119
39. Minařík M, Wrzeczionko E, Minařík A, et al. Preparation of Hierarchically Structured Polystyrene Surfaces with Superhydrophobic Properties by Plasma-Assisted Fluorination. *Coatings*. 2019;9(3):201. doi:10.3390/coatings9030201

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BF	Breath Figures
PS	Polystyren
THF	Tetrahydrofuran
ETOH	2-ethoxyethanol
PMMA	Polymethylmetakrylát
TPGDA	Tripropylen glykol diakrylát
PDMS	Polydimethylsiloxanu
CAP	Kopolymer N-dodecylakrylamidu a karboxyhexylacrylamidu
TSSC	Zařízení pro časově sekvenované dávkování směsných rozpouštědel na rotující povrch

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 – Schématické rozdělení pórů podle jejich interakce s okolím. a) uzavřené póry, b) a f) póry otevřené na jednom konci, c), d), g) otevřené póry, e) póry otevřené na obou koncích (průchozí).¹²14
- Obr. 2 – Tvorba vysoce organizovaných porézních povrchů metodou Breath Figures.³15
- Obr. 3 – SEM snímky tvaru pórů vznikajících v různých atmosférách. Pohledy v řezu jsou vidět pro páry vody (a), páry methanolu (c) a páry ethanolu (e). Korespondující pohledy na filmy shora po odstranění vrchní vrstvy jsou v (b), (d) a (f).¹⁴17
- Obr. 4 – Časově sekvenovaná fázová separace vyvolaná působením směsí rozpouštědel.¹⁷19
- Obr. 5 – Povrchy připravené metodou časově sekvenované fázové separace vyvolané působením dobrého a špatného rozpouštědla. Vliv poměru THF:ETOH na strukturu povrchu. Objemové poměry THF:ETOH: A) 1:9, B) 1,5:8,5, C) 2:8, D) 3:7, E) 5:5, F) 7:3. Deponováno 5x200 μ l po 5 s. SEM snímky včetně kontaktních úhlů smáčení s vodou.¹⁷20
- Obr. 6 – Postup přípravy porézního filmu z tří složkového systému PMMA, voda, aceton.²³21
- Obr. 7 – Porézní filmy připravené ze tří složkového systému PMMA, voda, aceton, lišící se dobou sonikace (0 – 7 hodin) PMMA.²³22
- Obr. 8 – Schéma přípravy polymerních „pincushions“. (a) původní film na skleněném substrátu. (b) adhezivní páska na polymerním filmu. (c) vrchní vrstva filmu je odstraněna na adhezivní pásce. (d) polymerní „pincushions“ na adhezivní pásce a na skleněném substrátu.²⁵23
- Obr. 9 – (a) „pincushions“ na skleněném substrátu i na adhezivní pásce. SEM snímky polystyrenových „pincushions“ na (b) skleněném povrchu a (c) adhezivní pásce.²⁵24
- Obr. 10 – Schéma nízkoteplotní fázově separační fotopolymerace.³²26
- Obr. 11 – Morfologie makroporézního TPGDA při hmotnostním poměru monomer/rozpouštědlo 1/1, 1/2, 1/10 a 1/15 (a-d).³²27
- Obr. 12 – SEM snímky kulovitých částic kaolinu na skleněném povrchu (a) před a (b) po coatování PDMS porézním filmem. Snímky částic kaolinu „koblihoého“

tvaru na skleněném povrchu (c) před a (d) po coatování PDMS porézním filmem. ³⁵	28
Obr. 13 – Částice připravené z blokového kopolymeru polystyrenu a polybutadienu za pokojové teploty v různých rozpouštědlech a parách: (a) chloroform jako rozpouštědlo a páry methanolu, (b) dichlormethan jako rozpouštědlo a páry methanolu, (c) cyklohexan jako rozpouštědlo a páry methanolu, (d) toluen jako rozpouštědlo a páry ethanolu. ³⁸	29
Obr. 14 - Zařízení pro časově sekvenované dávkování směsných rozpouštědel na rotující povrch (TSSC). Zařízení vyvinuto na UFMI, UTB ve Zlíně. ³⁹	32
Obr. 15 – Skenovací elektronový mikroskop Phenom G2 Pro.	33
Obr. 16 – Použité AFM NTEGRA-Prima.	33
Obr. 17 – Rentgenový tomograf společnosti Bruker, typ 1174.	34
Obr. 18 - Porovnání originálního obrázku ze SEM (A) s obrázkem pro obrazovou analýzu v programu ImageJ (B).	35
Obr. 19 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 11,6 ml THF, 0,25 g PS a 34 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním A) 5x200 µl po 5 s a B) 10x200 µl po 5 s polymerního roztoku.	37
Obr. 20 – SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF, 0,25 g PS a 32 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním A) 5x200 µl po 5 s a B) 10x200 µl po 5 s polymerního roztoku.	37
Obr. 21 - SEM snímek povrchu připraveného z roztoku o složení 5 ml THF, 1,5 g PS a 9,8 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním 5x200 µl roztoku na povrch polystyrenové Petriho misky v intervalu po 5 s	38
Obr. 22 - SEM snímek povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF, 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním 10x200 µl roztoku na povrch polystyrenové Petriho misky v intervalu po 5 s	38
Obr. 23 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS kde bylo přidáno A) 12,5 ml ETOH (PS nevysrážen) B) 20 ml ETOH (PS právě ještě nevysrážen) a C) 40 ml ETOH (PS vysrážen). Vzorky připravené deponováním 10x200 µl po 5 s směsí.	39
Obr. 24 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS kde bylo přidáno A) 10,5 ml ETOH B) 12 ml ETOH C) 13,5 ml ETOH . Vzorky připravené deponováním 10x200 µl po 5 s směsí.	40

- Obr. 25 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním **A) 10x200 μ l, B) 20x200 μ l, C) 30x200 μ l po 7 s.**41
- Obr. 26 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním **10x200 μ l po A) 2 s, B) 5 s, C) 7 s a D) 10 s.**42
- Obr. 27 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorky připravené deponováním **20x200 μ l po 7 s** při rychlostech otáčení **A) 1500 ot/min, B) 2200 ot/min, C) 3000 ot/min.**43
- Obr. 28 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **10x200 μ l po 7 s. A) vznikající povrch, B) pohled na lomovou plochu porézní vrstvou.**44
- Obr. 29 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μ l po 5 s. A) povrch, B) pohled na lomovou plochu, C) detail na porézní vrstvu.**45
- Obr. 30 - AFM snímky porézní povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μ l po 5 s.** A) Povrch a vzorku s vyhodnocenými hodnotami drsnosti, B) odpovídající 3D náhled a C) profilový řez středem zobrazeného povrchu.46
- Obr. 31 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μ l po 7 s. A) povrch, B) pohled na lomovou plochu, C) detail na porézní vrstvu.**47
- Obr. 32 AFM snímky porézní povrchu připraveného z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **20x200 μ l po 7 s. A) Povrch vzorku s vyhodnocenou drsností, B) odpovídající 3D náhled a C) profilový řez středem zobrazeného povrchu.**48
- Obr. 33 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **30x200 μ l po 7 s. A) povrch, B) pohled na lomovou plochu, C) detail na porézní vrstvu.**49
- Obr. 34 - SEM snímky struktury připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS a 20 ml ETOH. Vzorek připraven deponováním **40x200 μ l po 7 s. A) povrch, B) pohled v lomu, C) detail na porézní vrstvu.**50

- Obr. 35 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorek připraven deponováním. **A) 5x200 μ l po 5 s, B) 10x200 μ l po 5 s, C) 20x200 μ l po 5 s.....52**
- Obr. 36 – Distribuce velikostí pórů u vzorků odpovídajících Obr. 35. **A) 5x200 μ l po 5 s, B) 10x200 μ l po 5s, C) 20x200 μ l po 5s.....53**
- Obr. 37 - AFM snímky povrchu včetně průměrných drsností R_a , maximálních převýšení R_z a profilových řezů ze středu snímané plochy pro vzorky připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorky připraveny deponováním **A) 5x200 μ l po 5 s, B) 10x200 μ l po 5 s a C) 20x200 μ l po 5 s.....54**
- Obr. 38 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorek připraven deponováním **10x200 μ l po A) 10 s, B) 15 s a C) 25 s. 55**
- Obr. 39 - Distribuce velikostí pórů u vzorků odpovídajících Obr. 38. Vzorek připraven deponováním **10x200 μ l po A) 10 s, B) 15 s a C) 25 s.....56**
- Obr. 40 - AFM snímky povrchu včetně průměrných drsností R_a , maximálních převýšení R_z a profilových řezů ze středu snímané plochy pro vzorky připravené z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS Vzorky připraveny deponováním **A) 10x200 μ l po 10 s, B) 10x200 μ l po 15 s a C) 10x200 μ l po 25 s.57**
- Obr. 41 - SEM snímky povrchů připravených z roztoku o složení 10 ml THF a 2,68 g PS. Vzorek připraven deponováním **A) 10x200 μ l po 5 s a B) 10x300 μ l po 5 s.58**
- Obr. 42 – snímky povrchu s největšími póry zobrazeného pomocí dostupného rentgenového tomografu SkyScan 1074. **A) 3D náhled na povrch, je vidět, že povrch je mírně zvrásněný. B) 2D řez, ze kterého nelze identifikovat porézní strukturu.....59**

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Vliv počtu deponovaných dávek směsného roztoku na změnu tloušťky porézní vrstvy.	51
---	----